THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PAR

Jean-Yves LENOIR
INGENIEUR
DES ARTS ET MANUFACTURES

Sujet de la thèse :

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE A LA DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Soutenue le 15 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs	*H. BRUSSET*	*Président*
	R. SCHALL	*Examinateurs*
	J. TALBOT	
	M. H. RENON	*Invité*

THÈSE

PRESENTEE
A L'UNIVERSITE DE PARIS VI
POUR OBTENIR
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES
PAR

Jean-Yves LENOIR
INGENIEUR
DES ARTS ET MANUFACTURES

Sujet de la thèse :

APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE A LA DETERMINATION DE GRANDEURS THERMODYNAMIQUES

Soutenue le 15 juin 1973 devant la Commission d'Examen

MM. les Professeurs H. BRUSSET		*Président*
R. SCHALL	}	*Examinateurs*
J. TALBOT	}	
M. H. RENON		*Invité*

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Je suis particulièrement sensible à l'honneur que me fait Monsieur le Professeur H. BRUSSET, pour avoir accepté de prendre la responsabilité de cette thèse, et m'avoir permis, sous sa direction, de réaliser ce travail.

Je prie Messieurs les Professeurs J. TALBOT et R. SCHALL, qui m'ont fait l'honneur de faire partie de la Commission d'Examen, d'agréer l'expression de ma plus vive gratitude.

J'exprime à Monsieur H. RENON le témoignage de ma profonde considération. Ses méthodes de travail ont été durant ces années de recherches et resteront au cours de mes travaux futurs un exemple de succès et d'efficacité.

J'associe à la réalisation de cette thèse Monsieur A. ROJEY, dont la compétence scientifique et la collaboration amicale, m'ont été fort précieuses dans l'élaboration de mes travaux théoriques.

Je remercie vivement Monsieur D. DEPEYRE pour les conseils qu'il m'a prodigués dès ma dernière année d'études à l'ECOLE CENTRALE, et tout au cours de ces années de recherches.

Je remercie également Messieurs les Ingénieurs de la Division Physico-Chimie Appliquée de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, et tout particulièrement Monsieur J. VIDAL, pour la sollicitude avec laquelle il a guidé certaines parties de cette thèse.

J'assure de ma reconnaissance la Direction de l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DU PETROLE ET DES MOTEURS, et la Direction de l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE, pour l'aide financière et l'aide matérielle qu'elles m'ont apportées.

Mes remerciements vont enfin à l'ensemble du personnel de secrétariat qui a réalisé une dactylographie soigneuse du texte manuscrit, et particulièrement à Madame DE NAVE qui en a effectué, avec patience, la plus grande partie.

Je conserverai le souvenir chaleureux de mes camarades thésards, tout particulièrement de G. MAFFIOLO, qui ont su créer une ambiance à la fois studieuse et sympathique.

A J. CHAUDRON, je réserve ces derniers mots, expression bien maladroite de mon amitié.

" J'aime, quand vient l'été, m'asseoir au bord de l'Indre ;
M'asseoir et rester seul, pour écouter le vent,
Qui dans les graminées ne cesse plus de geindre,
Et fait comme pleurer les roseaux nonchalants ..."

A mon épouse,

A Christian,

A mes Parents.

S O M M A I R E

Pages :

NOTATIONS 9

INTRODUCTION 19

C H A P I T R E I

EQUATIONS GENERALES DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE 23

Présentation des différents problèmes intervenant en chromatographie gaz-liquide. Rappel des modèles proposés dans la littérature. Exposé du modèle théorique proposé et des différentes hypothèses.

C H A P I T R E II

CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE : DETERMINATION DES CONSTANTES DE HENRY ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE 49

Calcul du temps de rétention en chromatographie linéaire. Appareillage. Examen des paramètres chromatographiques et thermodynamiques. Présentation des résultats de mesures.

C H A P I T R E III

CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : VARIATION DU TEMPS DE RETENTION AVEC LA TAILLE DE L'ECHANTILLON 79

Mise en évidence de la variation du temps de rétention. Développement du modèle chromatographique proposé et calcul du temps de rétention. Confrontation du modèle aux résultats expérimentaux.

C H A P I T R E IV

CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE ET NON LINEAIRE : PREDICTION DE L'IMPULSION.. 133

Equivalence en chromatographie linéaire du modèle proposé et du modèle de GIDDINGS. Modèles empiriques. Essais de représentation de l'impulsion en chromatographie non linéaire.

Pages :

C H A P I T R E V

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE PARAFFINES 185

Analyse des données relatives aux systèmes non polaires : validité de la méthode chromatographique pour l'obtention de telles données. Représentation thermodynamique de ces données.

C H A P I T R E VI

COEFFICIENTS D'ACTIVITE DES HYDROCARBURES DANS LES SOLVANTS POLAIRES.. 221

Analyse des données relatives aux systèmes polaires : incertitude affectant ces données. Représentation empirique de ces données.

CONCLUSION GENERALE 241

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 245

A N N E X E S

Annexe A : EQUATIONS GENERALES DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE 259

Annexe B : ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VARIATION DE LA HAUTEUR DU PIC LE LONG DE LA COLONNE 261

Annexe C : CALCUL NUMERIQUE DU TEMPS DE RETENTION EN CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE 265

Annexe D : PREDICTION DE LA PENTE A L'ORIGINE DE L'ISOTHERME 271

Annexe E : INFLUENCE DE LA PRESSION EN CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE .. 273

Extension du modèle proposé au cas où la pression varie le long de la colonne.

Annexe F : CALCUL DE L'IMPULSION EN CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE 281

Annexe G : EVAPORATION LENTE DE LA PHASE STATIONNAIRE 283

NOTATIONS

PRINCIPALES NOTATIONS UTILISEES

a	Aire interfaciale par unité de volume.
A_P^E	Enthalpie libre d'HELMHOTLZ à volume constant.
B_{22}	Second coefficient du viriel du soluté.
B_{2g}	Second coefficient du viriel du mélange gazeux (soluté + gaz vecteur).
C_{ij}	Densité d'énergie cohésive.
d	Distance correspondant à l'entrée de la colonne.
D_g	Coefficient de diffusion du soluté en phase gazeuse.
D_l	Coefficient de diffusion du soluté en phase liquide.
Ec_i	Energie de cohésion du constituant i.
$f_2(P,T)$	Fugacité du soluté dans les conditions de pression P et de température T, à l'équilibre.
$f_{2L}^o(P,T)$	Fugacité du soluté pur dans les conditions de pression P et de température T.
$g_{ii}^o(r)$	Fonction de distribution radiale du constituant i pur.
$g_{ij}(r)$	Fonction de distribution radiale du constituant j autour du constituant i.
G_P^E	Enthalpie libre d'excès à pression constante.
h_l	Hauteur de la couche limite de la phase stationnaire.

h_m	Hauteur maximale de l'impulsion.
H	Fraction de vide occupée par la phase gazeuse dans la colonne.
H_P^E	Enthalpie d'excès à pression constante.
H_{vi}	Enthalpie de vaporisation du constituant i.
H_{21}	Constante de HENRY du soluté 2 dissout dans le solvant 1.
I	Volume injecté.
j	Facteur de JAMES-MARTIN.
k_a, k_d	Probabilités d'absorption, de désorption à l'interface gaz-liquide.
k_g, k_l	Coefficients de transfert du soluté en phase gazeuse, liquide, par unité de section.
K	Coefficient de transfert global, par unité de section.
L	Longueur de la colonne.
m	Coefficient d'équilibre du soluté.
m_∞	Coefficient d'équilibre du soluté, à dilution infinie.
M_s	Masse molaire de la phase stationnaire.
n	Abscisse prise le long de la normale à l'interface gaz-liquide.
n_s	Nombre de moles de solvant déposé sur la colonne.
p	Opérateur de LAPLACE.
P	Pression le long de la colonne.

$\overline{P}$	Pression moyenne à l'intérieur de la colonne.
P_a	Pression atmosphérique.
P_e	Pression d'entrée de la colonne.
P_o	Pression de référence.
P_s	Pression de sortie de la colonne.
P_{2s}	Tension de vapeur du soluté à la température T.
q	Débit molaire de gaz porteur, par unité de section.
q_o	Débit molaire de gaz porteur, par unité de section, en l'absence d'un soluté.
Q	Débit volumétrique, le long de la colonne, du gaz porteur.
Q_a	Débit volumétrique du gaz porteur, mesuré à température ambiante et pression atmosphérique.
Q_s	Débit volumétrique du gaz porteur, en sortie de colonne.
R	Constante des gaz parfaits.
S	Section de la colonne.
S_P^E, S_V^E	Entropies molaires d'excès à pression, à volume constant.
t	Variable de temps.
t_e	Durée d'une expérience.
t_m	Temps mort.
t_R	Temps de rétention.

t_R Temps de rétention à dilution infinie.

$t_{R\ col.}$ Temps de rétention correspondant à la longueur L de colonne.

t_s Variable de temps réduite ($t_s = t - t_m$).

T Température absolue.

T_a Température ambiante.

Tr Terme de transfert à l'interface gaz-liquide.

u Vitesse linéaire du gaz porteur.

u_o Vitesse linéaire du gaz porteur, en l'absence de toute impulsion.

$u_{ij}(r)$ Potentiel d'intéraction binaire i-j.

U_i Energie interne molaire du constituant i.

$U_{mél.}$ Energie molaire du mélange.

U_V^M Energie interne de mélange à volume constant.

v Volume molaire du soluté gazeux.

v_g Volume molaire du gaz porteur.

v_i Volume molaire liquide du constituant i.

v_L Volume molaire du soluté liquide.

$\bar{v}_L$ Volume molaire partiel du soluté en phase liquide.

v_{LS} Volume molaire du soluté à saturation.

v_m Volume molaire liquide total d'une solution.

$v_{mél.}$ Volume molaire gazeux de la phase gazeuse (soluté + gaz porteur).

v_s Volume molaire de la phase stationnaire.

V_m Volume mort de la colonne.

V_R Volume de rétention.

$V_{R\infty}$ Volume de rétention à dilution infinie.

V_P^E Volume d'excès molaire, à pression constante.

x Fraction molaire du soluté en phase liquide, à l'équilibre.

X Fraction molaire du soluté en phase liquide, le long de la colonne.

y Fraction molaire du soluté en phase gazeuse, à l'équilibre.

Y Fraction molaire du soluté en phase gazeuse, le long de la colonne.

Y' Nombre de moles du soluté rapporté au nombre de moles de gaz porteur ; impulsion le long de la colonne.

Y'_e (t) Impulsion à l'entrée de la colonne.

z Abscisse prise sur l'axe de la colonne.

z_2 Facteur de compressibilité du soluté.

z_g Facteur de compressibilité du gaz porteur.

Lettres grecques :

α_k Coefficients du développement de m par rapport à y.

α_T Coefficient d'expansion thermique d'un mélange liquide.

β_P Coefficient de compressibilité isotherme d'un mélange liquide.

γ_{21}, γ_{21} (P,T) Coefficient d'activité du soluté 2 dans le solvant 1.

γ_{21}^{∞}, γ_{21}^{∞} (P,T) Coefficient d'activité à dilution infinie du soluté 2 dans le solvant 1.

δ, $\delta(\tau)$ Déviation relative du temps de rétention.

δ_k, $\delta_k(\tau)$ Contribution à δ du terme d'ordre k du développement de m.

$\delta_{col.}$ Déviation correspondant à la longueur L de colonne.

$\delta_{C.P.}$ Déviation relative (méthode de CONDER et PURNELL).

Δm_s Variation de masse de solvant durant une expérience.

ε Porosité de la colonne.

η Viscosité de la phase gazeuse.

λ_1, λ_2 Paramètres de solubilité du solvant, du soluté.

$\Lambda_1(z,t)$ Impulsion solution du système linéaire.

ξ Rapport de P_s à P_e.

π_e Tension de vapeur de l'eau à la température T_a.

π_s Tension de vapeur du solvant à la température T.

ρ_i Densité macroscopique du constituant i liquide.

σ Ecart type de l'impulsion, le long de la colonne.

σ_e, σ_s Ecart type à l'entrée, à la sortie de la colonne.

τ Paramètre sans dimension caractéristique d'une injection, le long de la colonne.

τ_e, τ_s Paramètre τ , pris à l'entrée, à la sortie de la colonne.

φ_{2v} Coefficient de fugacité du soluté dans la phase gazeuse.

Notations particulières :

$[A]_n$ Moment d'ordre n de la quantité A (t)

$$[A]_n = \int_o^\infty t^n A(t)\, dt.$$

$\langle A \rangle_n$ Moment centré d'ordre n de la quantité A(t)

$$\langle A \rangle_n = \int_o^\infty (t-t_R)^n A(t)\, dt$$

Les indices e et s indiquent généralement que les quantités sont prises respectivement à l'entrée et à la sortie de la colonne.

Fonctions mathématiques :

$\delta(t)$ Impulsion de DIRAC.

$\binom{p}{n}$ Coefficients du binôme.

$(a)_n = a\,(a-1) \ldots (a-n+1)$

$I_n(t)$ Fonction de BESSEL d'ordre n, d'argument imaginaire.

${}_1F_1\,(a, b, t)$ Fonction hypergéométrique de KUMMER.

$\overline{X}$ Transformée de LAPLACE de la quantité X par rapport au temps.

$$\overline{X} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-pt} X(t)\, dt$$

$\Gamma(r) = (r-1)\,!$

INTRODUCTION

I N T R O D U C T I O N

Les développements récents, tant sur le plan théorique qu'expérimental, de la chromatographie gaz-liquide, méthode utilisée à l'origine à des fins essentiellement analytiques, ont permis d'étendre son domaine d'application à la mesure de grandeurs thermodynamiques telles que constantes de HENRY, coefficients d'activité à dilution infinie, chaleurs de dissolution ou coefficients du viriel. La technique de mesure des coefficients d'activité à dilution infinie a été particulièrement étudiée et de nombreuses références de la littérature (11), (20), (43), (69), (72), (92), (102), font état de recherches dans ce domaine. Cependant, certains auteurs indiquent que la méthode chromatographique permet d'obtenir des coefficients d'activité avec une précision au moins égale à 1 %, d'autres avec une précision de l'ordre de 5 %, quelques-uns enfin soulignent qu'il n'est pas possible d'évaluer avec quelle précision, ces grandeurs sont déterminées.

L'étude qui suit, se propose donc d'examiner la validité de la méthode chromatographique appliquée à la détermination de grandeurs thermodynamiques et de donner un chiffre caractéristique de l'incertitude qui affecte ces grandeurs.

L'erreur introduite lors d'une détermination chromatographique résulte d'une part des erreurs expérimentales attachées à la mesure des paramètres directement accessibles à l'expérience ; elle provient d'autre part des hypothèses ou approximations faites dans l'établissement d'un modèle théorique qui permet de relier les grandeurs mesurables aux grandeurs thermodynamiques cherchées.

De nombreux modèles ont été développés dans la littérature, différents par les hypothèses auxquelles ils font appel. Ils sont rappelés dans le chapitre I, et leurs hypothèses soulignées, tandis qu'un nouveau modèle, moins restrictif est proposé. Le chapitre II présente la technique expérimentale la plus communément utilisée, ainsi que quelques améliorations qui ont pu être mises en oeuvre. Ces deux chapitres permettent de dégager l'importance relative des différents paramètres qui interviennent dans la mesure de grandeurs thermodynamiques.

L'un de ces paramètres dont l'influence, mal connue, semble prépondérante, la taille de l'échantillon, est étudié de façon détaillée sur le plan théorique et expérimental, dans les chapitres III et IV. L'influence de la pression, et celle de l'élution de la phase stationnaire sont également abordées, mais de manière plus restreinte.

Une étude exhaustive précise de tous les paramètres s'est avérée trop longue pour être réalisée entièrement dans ce mémoire. Aussi, afin de connaître de manière globale la précision que l'on peut attendre de mesures chromatographiques, les données de coefficients d'activité de la littérature ont-elles été regroupées. La comparaison entre elles de ces données, leur confrontation à des modèles thermodynamiques prédictifs, effectuées aux chapitres V et VI, doivent permettre de conclure quant à la validité de la méthode chromatographique appliquée à la détermination de grandeurs thermodynamiques.

CHAPITRE I

C H A P I T R E I

EQUATIONS GENERALES DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

I - INTRODUCTION.

II - MODELE CHROMATOGRAPHIQUE PROPOSE.

III - DISCUSSION DES EQUATIONS DU MODELE ; TRAVAUX ANTERIEURS.

1°/ DIFFUSION AXIALE.

2°/ RESISTANCE AU TRANSFERT GAZ-LIQUIDE ; EQUILIBRE ET NON EQUILIBRE.

3°/ INFLUENCE DE LA PRESSION.

4°/ INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ECHANTILLON.

- Effet de concentration finie en vapeur vapeur.
- Effet d'une isotherme non linéaire.

IV - UTILISATION DES EQUATIONS DE BASE DU MODELE.

C H A P I T R E I

I - INTRODUCTION.

La chromatographie gaz-liquide, méthode qui permet de séparer les différents constituants d'un mélange, peut être utilisée comme méthode de mesure des grandeurs thermodynamiques.

D'un point de vue théorique, l'élément fondamental est la colonne chromatographique. C'est un tube cylindrique rempli d'un support inerte finement divisé en grains, sur lequel on a déposé, à l'état très divisé, une phase stationnaire liquide qui joue le rôle de solvant. Cette colonne est traversée de manière continue par un gaz inerte, appelé gaz vecteur ou gaz porteur dont le rôle est d'assurer le transport d'un ou plusieurs solutés gazeux.

Le mélange de ces solutés est injecté, à l'état gazeux ou liquide, généralement en très faible quantité, à l'entrée de la colonne. Chacun des solutés se déplace vers la sortie de la colonne suivant une succession d'équilibres liquide-vapeur, caractérisés par le coefficient d'équilibre du soluté entre la phase gazeuse et la phase liquide. La vitesse de déplacement du soluté est directement liée à sa solubilité dans la phase stationnaire, c'est à dire à son coefficient d'équilibre : un soluté très soluble dans la phase stationnaire se déplace très lentement ; au contraire, un soluté peu soluble est peu retenu le long de la colonne. Chaque soluté est repéré à la sortie de la colonne par un système de détection, et son niveau de concentration enregistré, de manière à connaître son temps de séjour dans la colonne.

On conçoit aisément que ce temps de séjour varie avec la nature du soluté et de la phase stationnaire et, par voie de conséquence, qu'il est possible d'une part de séparer les différents constituants d'un mélange (utilisation de la chromatographie à des fins d'analyse, ou de séparation des constituants d'un mélange), et d'autre part de mesurer le coefficient d'équilibre d'un soluté dilué dans une phase stationnaire à partir de son temps de

séjour (utilisation de la chromatographie pour la mesure de grandeurs thermodynamiques).

Il convient de souligner, cependant, que les molécules d'un soluté n'obéissent pas à la même loi de vitesse le long de la colonne, du fait, en particulier, que l'équilibre n'est pas parfaitement réalisé en chaque point du système chromatographique. Chaque soluté ne sort donc pas instantanément de la colonne et la courbe obtenue sur l'enregistrement se présente sous forme d'un " pic " , qui traduit l'étalement des molécules. Cette courbe est la représentation, en fonction du temps et à la sortie de la colonne, du nombre de molécules du soluté rapporté au nombre de molécules du gaz porteur. Elle peut également être obtenue en chaque point de la colonne : elle est alors appelée impulsion du soluté au point particulier considéré de la colonne.

Il est nécessaire, dans ces conditions, de considérer un temps de séjour moyen des molécules du soluté dans la colonne. Ce temps moyen est appelé temps de rétention ; sa définition mathématique est précisée dans la suite de ce travail. En particulier, le temps de rétention d'un soluté qui ne serait pas du tout retenu par la phase stationnaire est, par définition, le temps mort, caractéristique de la colonne. On définit également le temps de rétention relatif d'un soluté, égal à son temps de rétention diminué du temps mort.

Il semble donc possible de mesurer certaines propriétés thermodynamiques liées directement au coefficient d'équilibre, à partir du temps de rétention, ou plus exactement du temps de rétention relatif. La technique expérimentale est connue dans son ensemble ; en revanche, les équations qui relient ces différentes quantités diffèrent sensiblement selon les modèles proposés et les hypothèses auxquelles ils font appel. Ce premier chapitre traite de l'établissement de telles équations, et discute les hypothèses proposées.

II - MODELE CHROMATOGRAPHIQUE PROPOSE.

Il apparaît au cours de l'étude qualitative qui vient d'être présentée, que l'un des principaux problèmes inhérents à la chromatographie gaz-

liquide, est de relier, de manière théorique, des quantités caractéristiques de l'élution telles que le temps de rétention, à des grandeurs thermodynamiques telles que le coefficient d'équilibre du soluté. Le modèle proposé dans ce travail doit donc permettre d'apporter une solution à ce problème, en faisant appel à un nombre d'hypothèses aussi restreint que possible.

Les différentes variables qui dépendent de l'abscisse z comptée le long de l'axe de la colonne et du temps t, et qui caractérisent l'élution du gaz porteur et du soluté, peuvent être définies de la manière suivante :

- Y (z,t), fraction molaire du soluté en un point de la colonne, égale au rapport du nombre de moles de soluté au nombre total de moles de soluté et de gaz porteur.

- X (z,t), fraction molaire du soluté en phase liquide.

Ces fractions molaires doivent être distinguées des valeurs y et x, définies comme les fractions molaires en phase gazeuse et en phase liquide à l'équilibre thermodynamique.

- Y' (z,t), rapport du nombre de moles de soluté en un point de la colonne aux seules moles de gaz porteur. Cette quantité représente la courbe d'impulsion du soluté à l'abscisse z. Elle est reliée à la fraction molaire Y (z,t) par l'équation suivante, qui résulte directement des définitions précédentes :

$$Y' = \frac{Y}{1-Y} \qquad [1,1]$$

- q (z,t), débit molaire du gaz porteur par unité de section. Ce débit ne peut être dans le cas général considéré comme constant, en particulier dans la région de l'impulsion.

Il convient de définir enfin le coefficient d'équilibre m, égal au rapport des quantités y à x :

$$m = \frac{y}{x} \qquad [1,2]$$

Cette grandeur est l'inconnue que l'on cherche à exprimer en fonction de variables chromatographiques liées aux fractions molaires Y et X et au flux q.

Les paramètres constants qui définissent le système chromatographique, (c'est à dire la géométrie et le remplissage de la colonne, les grandeurs d'état du soluté et du solvant), sont S et L, respectivement la section et la longueur de la colonne, ε la porosité du support solide inerte introduit, H la fraction de vide laissé par ce support occupée par la phase gazeuse, v et v_L les volumes molaires du soluté en phase gazeuse et en phase liquide, v_s le volume molaire liquide du solvant.

Les hypothèses auxquelles fait appel le modèle chromatographique sont les suivantes :

- La perte de charge est faible dans la colonne, et la pression est considérée comme constante et égale à une valeur moyenne $\overline{P}$.

- Le volume molaire v_{mel} de la phase gazeuse est indépendant de la fraction molaire du soluté présent dans cette phase. (Cette hypothèse serait vérifiée rigoureusement dans le cas d'injections infiniment petites).

Ces deux hypothèses réunies permettent de supposer d'une part, que le volume v_{mel} est constant le long de la colonne et égal au volume molaire v_g du gaz vecteur, et d'autre part que le coefficient d'équilibre m est indépendant de tout effet de pression au sein du système chromatographique.

- Les quantités Y, X et q sont constantes à l'intérieur d'une même section droite de colonne située à l'abscisse z. Elles représentent en fait des valeurs moyennes prises sur cette section.

- La tension de vapeur du solvant est très faible, et sa fraction molaire en phase vapeur négligeable.

- La chaleur de dissolution est considérée comme négligeable.

Dans ces conditions, les équations de base reliant les grandeurs précédemment définies au temps t et à l'abscisse z sont obtenues en effectuant

un bilan matière, respectivement pour le soluté en phase vapeur, le soluté en phase liquide et le gaz porteur, sur un élément élémentaire de colonne de longueur dz. La figure (1,1) représente de manière schématique cet élément de colonne et les flux relatifs au soluté en phase vapeur.

Le débit molaire du soluté est (SqY') et le nombre de moles entrant dans le volume (Sdz) pendant un temps dt :

$$SqY'\ dt$$

Le nombre de moles sortant de ce volume est pendant le temps dt :

$$SqY'\ dt + S\ \frac{\partial(qY')}{\partial z}\ dz\ dt$$

La variation du flux de convection est donc :

$$S\ \frac{\partial(qY')}{\partial z}\ dz\ dt$$

La variation du nombre de moles de soluté restant dans le volume (Sdz), pendant le temps dt, est donnée par l'expression :

$$S\ \frac{\varepsilon H}{v_g}\ \frac{\partial Y}{\partial t}\ dz\ dt$$

Il convient de noter que, pour établir cette expression, il est nécessaire de supposer que le volume v_g est constant le long de la colonne.

La variation du flux de diffusion axiale est obtenue en considérant la différence entre le nombre de moles diffusant pendant le temps dt à travers la section droite située à l'abscisse z,

$$-\ D_g\ \frac{\varepsilon H}{v_g}\ \frac{\partial Y}{\partial z}\ S\ dt$$

et le nombre de moles diffusant à travers la section droite située à l'abscisse (z + dz) :

$$-\ D_g\ \left(\frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2}\ dz\right)\ S\ \frac{\varepsilon H}{v_g}\ dt$$

D_g est un coefficient de diffusion caractéristique du mélange gazeux. Le flux diffusionnel est donc :

$$- D_g \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} S \, dz \, dt$$

Si l'on définit par le produit (Tr . S dz dt) le nombre de moles transférées de la phase vapeur vers la phase liquide, le bilan matière s'écrit :

$$\frac{\partial(qY')}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y}{\partial t} - D_g \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} + Tr = 0 \qquad [1,3]$$

$$\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{\partial X}{\partial t} - Tr = 0 \qquad [1,4]$$

$$\frac{\partial q}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial(1-Y)}{\partial t} - D_g \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial^2(1-Y)}{\partial z^2} = 0 \qquad [1,5]$$

Les deux dernières équations sont obtenues de manière identique, par bilan matière portant sur le soluté en phase liquide et sur le gaz porteur. L'équation [1,5] suppose que le gaz porteur est parfaitement inerte puisque il n'y a pas de flux transféré de la phase gazeuse vers la phase liquide.

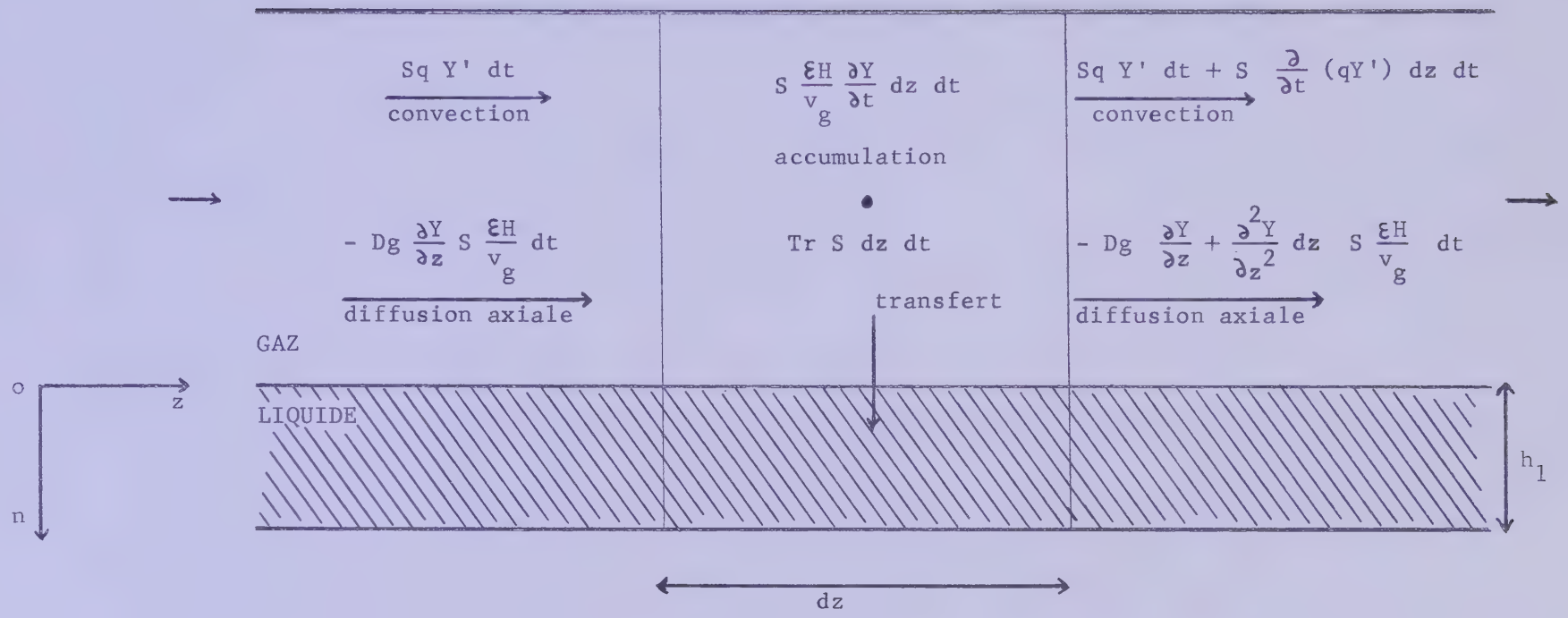
III - DISCUSSION DES EQUATIONS DU MODELE ; TRAVAUX ANTERIEURS.

Les équations qui viennent d'être établies permettent de calculer Y' ou Y, X, q en fonction de l'abscisse z et du temps t. Cependant, certains termes comme le terme de transfert de matière doivent être explicités. Par ailleurs les hypothèses mises en jeu doivent être discutées de manière à déterminer les limites d'application du modèle.

Cet examen des équations de base peut être fait par comparaison avec les différents modèles de la littérature. En effet, depuis les premiers développements de JAMES et MARTIN (50), de nombreux auteurs se sont attachés à représenter une colonne chromatographique à l'aide de modèles théoriques. Une bibliographie complète des différentes théories est donnée par KOONCE (22) ; certaines de ces théories sont présentées de manière détaillée au cours de l'exposé de ce travail, lorsqu'elles fournissent un point de comparaison au

Figure (1,1)

BILAN MATIERE EFFECTUE
SUR LE SOLUTE EN PHASE VAPEUR



modèle proposé ou le complètent directement. Quelques unes ne sont présentées que succinctement ou simplement citées lorsque leur domaine d'application est plus restreint. Cette étude bibliographique permet de distinguer deux domaines d'étude et d'application de la chromatographie gaz-liquide : le domaine de la dilution infinie du soluté, et celui d'une dilution finie quelconque.

Le domaine de la dilution infinie correspond en pratique au cas où les quantités injectées sont très faibles. On peut lui attacher les termes de la chromatographie linéaire, puisque, comme il est montré au chapitre II, les équations de bilan sont, dans ce cas, linéaires au sens mathématique. Cette chromatographie linéaire est la plus étudiée et les nombreuses recherches effectuées ont permis l'obtention expérimentale de grandeurs thermodynamiques relatives à la dilution infinie : constantes de HENRY, coefficients d'activité, enthalpies partielles de dissolution, etc. Le modèle le plus couramment utilisé assimile la colonne à une succession de plateaux (50). Cette théorie, très connue, ne sera pas reprise dans ce travail, d'autant que le modèle proposé conduit à dilution infinie à la même expression analytique du temps de rétention. D'autres modèles ont été présentés, qui ont l'avantage de conduire non seulement au temps de rétention, mais également à la forme complète de l'impulsion le long de la colonne. Il convient essentiellement de retenir le modèle de GIDDINGS (25), (26), (27), qui est développé au chapitre IV, et le modèle de LAPIDUS et AMUNDSON (56).

Le domaine de la chromatographie non linéaire, bien que plus vaste, a été beaucoup moins étudié. Il correspond en pratique au cas où les injections sont importantes ; les équations de bilan qui régissent l'élution d'un soluté, non linéaires au sens mathématique, sont alors du type de celles qui ont été établies précédemment. Les modèles les plus récents, proposés par CONDER et PURNELL (6) et GUIOCHON (35), sont présentés au cours de ce mémoire.

Les différents modèles de la littérature, qu'ils concernent la chromatographie linéaire ou la chromatographie non linéaire, mettent en évidence les différents problèmes posés par la représentation mathématique d'une colonne chromatographique et apportent certaines solutions qui sont réunies dans les paragraphes qui suivent.

1°/ DIFFUSION AXIALE.

Le flux de diffusion axiale a été étudié pour des colonnes à garnissage et des colonnes capillaires (60), (99). Il convient en fait de distinguer, en phase gazeuse, la diffusion moléculaire et la diffusion turbulente. En phase stationnaire, seule la diffusion moléculaire intervient.

Il a été admis précédemment que, si D_g est un coefficient de diffusion du soluté en phase gazeuse tenant compte à la fois de la diffusion moléculaire et de la diffusion turbulente, la variation de la fraction molaire due à cette diffusion dans un volume élémentaire de la colonne, pendant le temps dt, est donnée par une loi analogue à la seconde loi de FICK :

$$J_g = D_g \frac{\partial^2 Y}{\partial z^2} \qquad [1,6]$$

Un terme semblable peut être écrit pour la diffusion moléculaire en phase stationnaire. Le terme prépondérant est celui qui concerne la diffusion turbulente ; la diffusion en phase stationnaire est donc négligeable devant la diffusion en phase gazeuse. Il est en fait montré que, dans le cas de colonnes à garnissage, ce dernier terme est également très faible (28), (60).

En conséquence, peu d'auteurs prennent en compte cet effet dans l'établissement des modèles chromatographiques, d'autant que, à dilution infinie, le temps de rétention est indépendant de cette diffusion, et l'élargissement du pic qui en résulte est symétrique. Dans ce travail on considérera donc que l'effet de diffusion axiale est négligeable et l'on supposera :

$$D_g = 0 \qquad [1,7]$$

Il convient pourtant de signaler que LAPIDUS et AMUNDSON (56) ont déterminé la forme complète de l'impulsion en chromatographie linéaire, en tenant compte du flux exprimé par l'équation [1,6].

2°/ RESISTANCE AU TRANSFERT GAZ-LIQUIDE ; EQUILIBRE ET NON EQUILIBRE.

La résistance au transfert de matière est l'effet prépondérant en ce qui concerne l'élargissement de l'impulsion le long de la colonne. Le flux transféré, exprimé dans les équations de bilan par le terme Tr, dépend à la fois des caractéristiques d'élution (vitesse du gaz porteur, nature des constituants en présence, etc.) mais également de la nature du remplissage et de la géométrie de la colonne. Il semble en fait nécessaire, à ce sujet, de diviser les différents modèles chromatographiques en deux catégories :

- Les modèles (6), (35) qui font l'hypothèse que la vitesse de transfert est infinie, c'est à dire que l'équilibre thermodynamique entre la phase vapeur et la phase liquide est réalisé en chaque point de la colonne. Cette hypothèse, adoptée par un grand nombre d'auteurs est physiquement peu réaliste, puisqu'elle revient à admettre, en chromatographie linéaire, que le pic ne se déforme pas. Ces modèles supposent que tout le long de la colonne les fractions molaires du soluté Y et X sont égales respectivement aux fractions molaires d'équilibre y et x :

$$\left.\begin{aligned} X &= x \\ Y &= y \end{aligned}\right\} \qquad [1,8]$$

Les deux équations de bilan [1,3] et [1,4] portant sur le soluté peuvent être remplacées dans ce cas par les équations, plus simples, suivantes :

$$\frac{\partial(qY')}{\partial z} + \left(\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\,\frac{1}{m}\right)\frac{\partial Y}{\partial t} = 0 \qquad [1,9]$$

$$Y = mX \qquad [1,10]$$

Ces équations, jointes à l'équation [1,5], sont analogues à celles proposées par GUIOCHON (35) ou celles proposées par STALKUP (94), qui considère toutefois le cas général de m constituants.

L'hypothèse de l'équilibre instantané n'est pas faite dans ce travail.

- Les modèles qui supposent que la vitesse de transfert est finie, c'est-à-dire que l'équilibre n'est pas réalisé en chaque point de la colonne. Il convient alors d'expliciter le flux molaire Tr représentant le transfert du soluté de la phase gazeuse vers la phase liquide.

Ceci peut être fait à l'aide d'une équation cinétique utilisant un coefficient de transfert.

En phase gazeuse, si a est l'aire interfaciale par unité de volume et k_g le coefficient de transfert en phase gazeuse, le terme Tr s'écrit :

$$Tr = k_g a (Y-y) \qquad [1,11]$$

En phase liquide, si k_l est le coefficient de transfert en phase liquide, le terme Tr s'écrit :

$$Tr = - k_l a (X-x) \qquad [1,12]$$

Les deux équations précédentes expriment que la force motrice de transfert est proportionnelle à l'écart existant entre la fraction molaire (moyenne) obtenue dans une section droite de la colonne et la fraction molaire d'équilibre obtenue à l'interface gaz-liquide.

En combinant ces équations, il apparaît que Tr peut être représenté par un coefficient de transfert global K.

$$Tr = Ka \left(\frac{Y}{m} - X \right) \qquad [1,13]$$

Avec :
$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_l} + \frac{1}{mk_g} \qquad [1,14]$$

VAN DEEMTER (99) a montré que la résistance au transfert en phase gazeuse est environ mille fois inférieure à la résistance en phase liquide pour des colonnes à garnissage. En conséquence, il semble correct de considérer que le coefficient de transfert en phase vapeur est infiniment grand et que le transfert est contrôlé uniquement par la résistance en phase liquide. Dans ce cas, le coefficient K est indépendant de m, donc des concentrations, et

l'on peut écrire :

$$K = k_1 \qquad [1,15]$$

$$Y = y \qquad [1,16]$$

Cette hypothèse sera faite dans la suite de cette étude.

Le terme Tr peut être également calculé à l'aide d'une équation de diffusion en phase liquide. Les équations de bilan présentées précédemment supposent en fait implicitement que les fractions molaires ne dépendent que des variables z et t, et non de la position du point matériel auquel elles sont affectées à l'intérieur de la section S (z). Les quantités X et Y ont donc été considérées comme des valeurs moyennes représentatives d'une section donnée. Il convient, pour être plus rigoureux de définir un repère cartésien (z,n,n_1) où n est l'abscisse comptée sur la normale à l'interface, comme l'indique la figure (1,1). Une section de colonne est donc schématiquement représentée par deux domaines rectangulaires occupés respectivement par la phase stationnaire et la phase gazeuse. La phase stationnaire est supposée former une couche mince de hauteur h_1.

Dans ces conditions, une équation de diffusion peut être écrite sur un volume élémentaire $(dn.dn_1.dz)$:

$$\frac{\partial X}{\partial t} = + D_1 \frac{\partial^2 X}{\partial n^2} \qquad [1,17]$$

D_1 est la diffusivité moléculaire du soluté en phase liquide. Seul le flux compté sur la normale à l'interface est pris en compte dans cette équation, car le gradient de concentrations est prépondérant dans cette direction. Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$n = 0 \qquad X = x = \frac{y}{m} \qquad \text{(relation d'équilibre)} \qquad [1,18]$$

$$n = h_1 \qquad \frac{\partial X}{\partial n} = 0 \qquad \text{(relation sur la paroi)} \qquad [1,19]$$

Le flux Tr est alors :

$$Tr = \frac{D_1}{h_1} \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \left(\frac{\partial X}{\partial n}\right)_{n=0} \qquad [1,20]$$

Les équations [1,13] et [1,20], qui sont reprises tout au cours de ce travail, ont été utilisées par de nombreux auteurs. Il faut souligner tout particulièrement la "théorie de non équilibre" de GIDDINGS (27) reposant sur un modèle diffusionnel complet. GIDDINGS définit l'écart relatif ε_i, faible devant l'unité, entre les fractions molaires vraies et les fractions molaires d'équilibre, qu'il calcule en tenant compte des conditions imposées par la géométrie de la colonne et du remplissage. Cette théorie très fine ne peut guère être appliquée qu'en chromatographie linéaire en raison de sa complexité.

3°/ INFLUENCE DE LA PRESSION.

Le modèle présenté fait l'hypothèse (généralement adoptée également dans la littérature) d'une pression constante le long de la colonne. Une étude rigoureuse nécessite en fait, comme il est montré en annexe A, l'utilisation de deux équations de base supplémentaires :

- une équation permettant de calculer la perte de charge le long de la colonne, c'est-à-dire de relier la pression P à l'abscisse z.

- une équation d'état donnant le volume molaire de la phase gazeuse et le coefficient d'équilibre du soluté en fonction de la pression et des fractions molaires de chacun des constituants. Ce sont en effet ces deux quantités, et non la pression, qui figurent explicitement dans les équations de bilan.

La résolution du système constitué des trois équations de bilan et des deux équations précédentes est en général délicate.

En chromatographie linéaire, l'utilisation de la loi empirique d'écoulement de DARCY et d'une équation d'état simple qui suppose que les écarts à l'idéalité thermodynamique en phase vapeur et en phase liquide sont indépen-

dants de la pression, permet de montrer que, dans ces conditions, il est équivalent, pour rendre compte du processus d'élution, de supposer que la pression est constante le long de la colonne. Le calcul de la pression moyenne est rappelé en annexe E. D'autre part, l'utilisation de la même loi d'écoulement et de l'équation d'état du viriel a conduit au développement de la chromatographie sous pression et à la mesure de coefficients d'équilibre et de seconds coefficients du viriel caractéristiques des mélanges gazeux (20), (94), (95).

En chromatographie non linéaire, l'effet de la pression a été étudié par CONDER (6), à l'aide de l'équation du viriel tronquée après le second terme. Cependant, cette méthode ne s'applique qu'à un signal d'amplitude constante le long de la colonne. Dans ce mémoire, un calcul du temps de rétention, effectué en annexe E, généralise l'étude présentée au chapitre III au cas d'une pression variable le long de la colonne.

4°/ INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ECHANTILLON.

L'influence de la taille de l'échantillon revêt une importance particulière sur le plan pratique : comme l'ont noté de nombreux auteurs (22), (60), (74), (78), (82), (91), (92), le temps de rétention varie fortement lorsque le volume injecté augmente, et l'impulsion de sortie devient de plus en plus dissymétrique.

L'analyse mathématique de l'élution d'un soluté est, dans ce cas, plus délicate, puisque les équations de bilan qui régissent le processus chromatographique sont alors non linéaires. Cette difficulté d'ordre mathématique a conduit les auteurs à fonder leurs modèles sur des hypothèses simplificatrices importantes et, pour la plupart, à supposer, en particulier, que l'équilibre thermodynamique est réalisé instantanément en chaque point de la colonne.

LITTLEWOOD (60) a dégagé deux facteurs importants de la variation du temps de rétention avec la taille de l'échantillon :

- l'effet de concentration finie en phase vapeur,

- l'effet d'une isotherme non linéaire, c'est-à-dire de la variation de la constante d'équilibre avec la fraction molaire vapeur en liquide du soluté.

Ces effets ont généralement été étudiés séparément.

- Effet de concentration finie en phase vapeur.

Si l'on suppose que la pression totale est constante le long de la colonne, lorsque la pression partielle du soluté est importante, la pression partielle du gaz porteur est réduite. Etant donné que le débit massique du gaz porteur est approximativement constant au long de la colonne, la vitesse du gaz porteur est nécessairement plus grande dans la région de forte concentration du soluté. Il en résulte que les zones de forte concentration en soluté se déplacent plus rapidement,que l'impulsion se déforme, qu'elle présente à la sortie un front avant plus raide, et que le temps de rétention diminue.

L'analyse quantitative de cet effet a été effectuée par BOSANQUET et MORGAN (4), HAARHOFF et VAN DER LINDE (39, 40). Ces derniers ont considéré deux équations de bilan relatives au gaz porteur et au soluté, faisant l'hypothèse de l'équilibre instantané et d'une diffusion axiale nulle. CONDER et PURNELL (6, 8) ont repris ces équations en tenant compte également de la variation de pression et de la non idéalité de la phase vapeur. Ils ont ainsi montré que le temps de rétention d'un signal d'amplitude constante décroît avec la taille de l'échantillon. Cette théorie sera examinée au chapitre III. SCHAY (90) et GOLAY (32) ont examiné la progression d'un créneau le long de la colonne, et proposé une correction du temps de rétention fondée sur des considérations cinétiques. PETERSON et HELFFERICH (74) ont appliqué cette théorie à différents cas. Mais leur analyse suppose que la concentration est constante dans la région de l'impulsion. GUIOCHON, reprenant le modèle de HAARHOFF, décrit complètement la progression d'une impulsion finie dans le cas du corps pur (35, 36), ou de deux solutés (37, 38). Il convient de souligner que toutes ces théories sont fondées sur l'hypothèse de l'équilibre instantané.

- Effet d'une isotherme non linéaire.

Lorsque la constante d'équilibre m varie avec les concentrations, on peut considérer indifféremment, à pression et température fixées, que m est fonction des fractions molaires x ou y. Des équations thermodynamiques empiriques expriment généralement le coefficient d'activité, proportionnel à la constante d'équilibre, en fonction de la fraction molaire en phase liquide x : équation du type VAN LAAR, MARGULES,... Les principaux modèles chromatographiques utilisent plus généralement des équations particulières de l'isotherme où m est fonction de la fraction molaire en phase vapeur y. C'est le cas de l'isotherme de LANGMUIR caractérisée par l'équation suivante, où α_L est une constante et m la constante d'équilibre à dilution infinie :

$$m = m_\infty \ (1 + \alpha_L y) \qquad [1,21]$$

C'est également le cas de l'isotherme de FREUNDLICH caractérisée par l'équation suivante, où B_F et α_F sont des constantes :

$$m = B_F \ y^{\alpha F} \qquad 0 < \alpha_F < 1 \qquad [1,22]$$

L'effet d'une isotherme non linéaire a été souligné par de nombreux auteurs (27), (28). D'un point de vue qualitatif, il convient de distinguer deux cas. Si la constante d'équilibre est une fonction décroissante de la fraction molaire y, (ce qui correspond, pour la plupart des systèmes, à des déviations positives à l'idéalité thermodynamique), les zones de forte concentration en soluté sont plus solubles dans la phase stationnaire que les zones de faible concentration ; elles sont donc plus retardées le long de la colonne. Le pic de sortie présente alors un front arrière, et le temps de rétention augmente avec la taille de l'échantillon. Dans le cas contraire, si la constante d'équilibre m est une fonction croissante de la fraction molaire y, (ce qui correspond généralement à des déviations négatives à l'idéalité), le pic de sortie présente un front avant et le temps de rétention diminue avec la taille de l'échantillon.

DE VAULT a été le premier à tenir compte de cet effet en établissant "l'équation de conservation du permier ordre" (16), qui est en fait une équation de bilan, identique à l'équation [1,9], effectué en considérant que

l'équilibre est instantané. Cette équation a servi de base à des développements théoriques ultérieurs. WEISS (108) a étudié l'effet dû à des isothermes de LANGMUIR et de FREUNDLICH ; GLUECKAUF (31) l'effet dû à des isothermes d'allure sigmoïde. HELFFERICH (42) et STALKUP (94) ont inversement, essayé, à partir de mesures de temps de rétention, de déduire la forme de l'isotherme.

En conclusion, il est important de souligner que, lorsque la taille de l'échantillon est importante, le fait de considérer l'un et l'autre des deux effets précédemment présentés introduit deux non linéarités au sens mathématique dans les équations de bilan d'un modèle chromatographique. Ces deux effets ont généralement été étudiés séparément dans la littérature, et les modèles proposés reposent sur l'hypothèse de l'équilibre instantané.

IV - UTILISATION DES EQUATIONS DE BASE DU MODELE.

L'étude des différents problèmes posés par la chromatographie gaz-liquide linéaire ou non linéaire et des solutions qui leur sont apportées par les modèles de la littérature a permis de préciser certains termes qui apparaissent dans les équations de bilan présentées dans la section II de ce chapitre et d'examiner la validité de certaines hypothèses. Il convient, à la suite de cette étude bibliographique, de rappeler que l'effet de diffusion axiale sera négligé dans ce travail et le terme de transfert calculé à l'aide des équations [1,13] et [1,20].

Les équations de bilan [1,3], [1,4] et [1,5], ainsi complétées, serviront de point de départ théorique à la détermination de grandeurs thermodynamiques par chromatographie gaz-liquide.

- Dans le chapitre II, ces équations écrites dans le cas de la dilution infinie du soluté, permettront de retrouver l'expression reliant le temps de rétention en chromatographie linéaire à des grandeurs telles que la constante de HENRY d'un soluté dissout dans la phase stationnaire.

- Dans le chapitre III, le temps de rétention sera calculé analytiquement, lorsque la taille de l'échantillon est importante, successivement pour une isotherme linéaire et non linéaire.

- Des méthodes de calcul de l'impulsion seront proposées au chapitre IV en chromatographie linéaire ou non linéaire.

- Les équations de base seront reprises enfin en annexe E de manière à tenir compte de la variation de pression dans le calcul du temps de rétention.

Pour conclure la présentation des différentes théories de la littérature, il a semblé bon, par souci de clarté, de rassembler sur un tableau les principales d'entre elles. Les hypothèses qui les régissent ainsi que les développements auxquels elles ont conduit sont ainsi très simplement indiqués sur le tableau (1,1). Les hypothèses auxquelles fait appel le modèle présenté dans ce travail, ainsi que les sujets d'études qui seront traités dans ce mémoire, figurent également dans ce tableau.

Tableau (1,1)

COMPARAISON DES DIFFERENTS MODELES

Modèle. Références bibliographiques.	GIDDINGS (modèle stochastique) (25), (26), (27), (28)	GUIOCHON (35), (36)	CONDER (6), (7), (8)	CE TRAVAIL
Hypothèses	- Diffusion axiale négligeable - Isotherme linéaire - Pression constante - Volume injecté très faible	- Diffusion axiale négligeable - Equilibre instantané - Isotherme linéaire - Pression constante	- Diffusion axiale négligeable - Equilibre instantané - Signal d'amplitude finie mais constante	- Diffusion axiale négligeable - Pression constante (sauf annexe E)
Sujet traité	Calcul de l'impulsion en chromatographie linéaire	Calcul de l'impulsion en chromatographie non linéaire	Calcul du temps de rétention en chromatographie non linéaire	Calcul du temps de rétention en chromatographie non linéaire Essai de représentation de l'impulsion.

CHAPITRE II

C H A P I T R E II

CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE : DETERMINATION DES CONSTANTES DE HENRY ET DES COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE

I - EQUATIONS DE BASE EN CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE.

II - EXPRESSION DE LA CONSTANTE DE HENRY ET DU COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE EN FONCTION DES GRANDEURS DE RETENTION.

1°/ CONSTANTE DE HENRY.

2°/ COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

III - OBTENTION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES.

1°/ CALCUL DE LA NON IDEALITE DE LA PHASE VAPEUR.

2°/ CALCUL DU TERME DE POYNTING.

3°/ CALCUL DE LA FUGACITE DE REFERENCE.
- a) Solutés hydrocarbonés.
- b) Solutés polaires.

IV - APPAREILLAGE ET MESURE DES GRANDEURS THERMODYNAMIQUES.

1°/ APPAREILLAGE.
- a) Unité chromatographique.
- b) Colonnes.
- c) Support.
- d) Imprégnation.

2°/ MESURE DES GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES.
- a) Mesure du temps de rétention à dilution infinie.
- b) Mesure du débit.
- c) Mesure du nombre de moles de solvant.
- d) Mesure du temps mort.

V - RESULTATS.

1°/ PURETE DES CONSTITUANTS.

2°/ RESULTATS.

3°/ PRECISION.

4°/ CONCLUSION.

CHAPITRE II

De nombreux travaux antérieurs ont permis de montrer que la chromatographie gaz-liquide constitue une méthode de mesure des propriétés thermodynamiques liées aux solutions d'un soluté infiniment dilué dans un solvant de très faible volatilité (11), (69), (72). Les équations de chromatographie linéaire qui relient le coefficient d'équilibre d'un tel soluté à son temps de rétention ont été établies par des voies différentes et sont parfaitement connues. Cependant les méthodes expérimentales diffèrent par quelques points particuliers et l'importance des paramètres qui permettent le calcul de ces grandeurs thermodynamiques n'est pas parfaitement précisée. Il semble donc nécessaire d'effectuer quelques rappels relatifs à cette technique de mesure, afin d'en discuter la mise en oeuvre et la validité, et d'apporter, éventuellement, quelques modifications et extensions.

Dans ce chapitre, les équations de base proposées précédemment sont simplifiées de manière à tenir compte du fait que les volumes injectés sont supposés être très faibles. Elles permettent de retrouver les équations classiques de chromatographie linéaire et de mettre en évidence les paramètres qui régissent le processus chromatographique. Une méthode de mesure de ces paramètres, (pour certains, une méthode de calcul), est présentée ; son étude doit permettre essentiellement de souligner l'importance relative de certains de ces paramètres et de dégager ainsi les principales difficultés auxquelles il convient de s'attacher plus particulièrement.

I - EQUATIONS DE BASE EN CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE.

Lorsque l'on considère que le volume injecté est faible, c'est-à-dire que l'on est à dilution infinie du soluté tout au long de la colonne, certaines simplifications apparaissent dans les équations de base présentées précédemment.

La quantité (Y-Y') est faible devant Y et les quantités Y et Y' peuvent être considérées comme égales :

$$Y = Y' \qquad [2,1]$$

Le coefficient d'équilibre m est constant et égal à sa valeur à dilution infinie m_∞.

$$m = m_\infty \qquad [2,2]$$

L'équation $[1,5]$ de bilan portant sur le gaz porteur se réduit à l'équation suivante :

$$q = q_o \qquad [2,3]$$

q_o est le débit molaire du gaz porteur par unité de section, à dilution infinie du soluté.

Les équations de base $[1,3]$ et $[1,4]$ s'écrivent alors :

$$q_o \cdot \frac{\partial Y}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \cdot \frac{\partial Y}{\partial t} + Ka \cdot \left(\frac{Y}{m_\infty} - X \right) = 0 \qquad [2,4]$$

$$\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \cdot \frac{\partial X}{\partial t} - Ka \cdot \left(\frac{Y}{m_\infty} - X \right) = 0 \qquad [2,5]$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$\text{à } t = 0 \qquad Y = X = 0 \qquad [2,6]$$

$$\text{à } z = 0 \qquad Y = Y_e(t) \qquad [2,7]$$

La fonction $Y_e(t)$ représente l'impulsion d'entrée qui peut être assimilée, si le temps d'injection est faible, à une impulsion de DIRAC. Introduisons les transformées de LAPLACE $\bar{X}$ et $\bar{Y}$ de X et Y. Si p est l'opérateur de LAPLACE, les équations $[2,4]$ et $[2,5]$ s'écrivent :

$$q_o \frac{d\bar{Y}}{dz} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \cdot p \cdot \bar{Y} + Ka \left(\frac{\bar{Y}}{m_\infty} - \bar{X} \right) = 0 \qquad [2,8]$$

$$\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \cdot p \cdot \bar{X} - Ka \left(\frac{\bar{Y}}{m_\infty} - \bar{X} \right) = 0 \qquad [2,9]$$

En éliminant $\bar{X}$, on obtient l'équation suivante portant sur $\bar{Y}$:

$$\frac{d\bar{Y}}{dz} + \pi \bar{Y} = 0 \qquad [2,10]$$

avec $$\pi_o = \frac{p}{q_o}\left[\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{1}{m_\infty}\cdot\frac{Ka.\,\varepsilon(1-H)}{Ka.v_s + \varepsilon(1-H).p}\right] \qquad [2,11]$$

Le temps de rétention à dilution infinie $t_{R\infty}$ peut être calculé à partir du moment d'ordre 1 de Y. Le moment d'ordre n de Y est défini par :

$$[Y]_n = \int_o^\infty t^n \,.\, Y \,.\, dt \qquad [2,12]$$

Ce moment se calcule à partir de la transformée de LAPLACE de Y.

$$[Y]_n = (-1)^n \left(\frac{d^n \bar{Y}}{dp^n}\right)_{p=o} \qquad [2,13]$$

En particulier, $[Y]_o$ représente l'aire de la courbe de réponse et le temps de rétention est donné par la relation :

$$t_R = \frac{[Y]_1}{[Y]_o} \qquad [2,14]$$

En faisant p=o dans l'équation [2,10], on fait apparaître le moment $[Y]_o$. Ce moment est égal à une constante donnée en particulier par sa valeur à l'entrée :

$$[Y]_o = \frac{I}{Q} \qquad [2,15]$$

I est le volume injecté et Q le débit volumique de gaz porteur, pris dans les mêmes conditions de température T et pression $\bar{P}$. De même en dérivant par rapport à p l'équation [2,10], on obtient :

$$\frac{d}{dz}\left([Y]_1\right) = -\left(\frac{d}{dp}[\pi.\bar{Y}]\right)_{p=o} \qquad [2,16]$$

Cette équation conduit au temps de rétention :

$$t_{R\infty} = \frac{L}{q_o}\cdot\left(\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{1}{m_\infty}\cdot\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\right) \qquad [2,17]$$

Cette équation relie le temps de rétention et la constante d'équilibre à dilution infinie. Elle peut être modifiée en remarquant que le terme $\left(\frac{L}{q_o}\cdot\frac{\varepsilon H}{v_g}\right)$ représente le temps mort tm, c'est-à-dire le temps de séjour d'un soluté qui ne serait pas retenu par la phase liquide.

D'où : $$m_\infty = \frac{\varepsilon (1-H).L}{q_o.v_s.(t_{R\infty} - t_m)} \qquad [2,18]$$

Le volume de rétention et le volume mort s'écrivent respectivement :

$$V_R = Q.t_R = q_o.S.v_g.t_R \qquad [2,19]$$

$$V_m = Q.t_m = q_o.S.v_g.t_m \qquad [2,20]$$

La quantité $\left(\frac{\varepsilon (1-H)}{v_s}.S.L\right)$ notée n_s représente le nombre de moles de solvant déposé sur la colonne. Finalement :

$$m_\infty = \frac{n_s.v_g}{V_{R\infty}-V_m} \qquad [2,21]$$

II - EXPRESSION DE LA CONSTANTE DE HENRY ET DU COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE, EN FONCTION DES GRANDEURS DE RETENTION.

1°/ CONSTANTE DE HENRY.

La constante de HENRY d'un soluté 2 dans un solvant 1 est définie par :

$$H_{21} = \lim_{x \to o} \frac{f_2(\bar{P},T)}{x} \qquad [2,22]$$

x est la fraction molaire liquide du soluté et $f_2(\bar{P},T)$ la fugacité du soluté dans les conditions de pression $\bar{P}$ et de température T. A l'équilibre liquide vapeur, cette fugacité peut être écrite :

$$f_2(\bar{P},T) = y.\bar{P}.\varphi_{2v} \qquad [2,23]$$

y est la fraction molaire vapeur du soluté et φ_{2V} le coefficient de fugacité du soluté dans la phase vapeur.

Les équations précédentes conduisent aux relations suivantes :

$$H_{21} = \bar{P}.\varphi_{2v}.m_\infty \qquad [2,24]$$

$$H_{21} = \frac{\bar{P}.v_g}{V_{R\infty} - V_m} n_s.\varphi_{2v} \qquad [2,25]$$

En faisant intervenir le facteur de compressibilité Z_g de la phase gazeuse et la température T de la colonne, on obtient :

$$H_{21} = \frac{Z_g \cdot \varphi_{2v} \cdot R.T.n_s}{V_{R\infty} - V_m} \qquad [2,26]$$

2°/ COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

La définition d'un coefficient d'activité nécessite le choix d'un état de référence. Dans cette étude, l'état de référence est le suivant :

$$\begin{cases} \text{pression : } P_o = 0 \\ \text{température T = température expérimentale} \end{cases} \qquad [2,27]$$

La fugacité du soluté en phase liquide à l'équilibre s'écrit alors :

$$f_2(\bar{P},T) = f^o_{2_L}(P_o = 0, T) \cdot \gamma_{21}(P_o = 0, T) \cdot x \cdot \exp \int_{P_o=0}^{\bar{P}} \frac{\overline{v_L}}{RT} \cdot dp \qquad [2,28]$$

Le coefficient d'activité dilution infinie $\gamma^{\infty}_{21}(P_o = 0, T)$ noté γ^{∞}_{21} est donné par l'expression :

$$\gamma^{\infty}_{21} = \frac{H_{21}}{f^o_{2_L}(P_o = 0, T) \cdot \exp \int_{P_o=0}^{\bar{P}} \frac{\overline{v_L}}{RT} dp} \qquad [2,29]$$

$\overline{v_L}$ est le volume molaire partiel du soluté en phase liquide, et $f^o_{2L}(P_o=0, T)$ la fugacité du soluté pur dans les conditions de l'état de référence.

Les expressions [2,26] et [2,29] qui permettent le calcul de la constante de HENRY et du coefficient d'activité à dilution infinie, nécessitent l'obtention de paramètres thermodynamiques et de paramètres chromatographiques.

III - OBTENTION DES PARAMETRES THERMODYNAMIQUES.

Les paramètres Z_g, φ_{2v}, $f^o_{2L}(P_o = 0, T)$, ainsi que le terme de POYNTING figurant dans l'expression [2,29] peuvent être mesurés ou calculés à l'aide de corrélations présentées dans la littérature.

1°/ CALCUL DE LA NON IDEALITE EN PHASE VAPEUR.

Le produit $(Z_g.\varphi_{2v})$ du facteur de compressibilité du gaz porteur, par le coefficient de fugacité du soluté en phase gazeuse, peut être calculé à l'aide de l'équation proposée par ECKERT, PRAUSNITZ, ORYE et O'CONNELL (81).

$$\text{Ln}\ (Z_{mel} \cdot \varphi_{2v}) = \frac{2}{v_{mel}} \cdot (y_g\ B_{2g} + y\ B_{22}) \qquad [2,30]$$

Les coefficients B sont les seconds coefficients du viriel et Z_{mel}, V_{mel} le facteur de compressibilité et le volume molaire du mélange gazeux. A dilution infinie :

$$y = 0 \qquad y_g = 1$$

$$\text{Ln}\ (Z_g.\varphi_{2v}) = \frac{2}{v_g} \cdot B_{2g} \qquad [2,31]$$

Le coefficient du viriel B_{2g} peut être estimé à l'aide d'une corrélation proposée par O'CONNELL(81), utilisant les données critiques et le facteur acentrique de PITZER des corps purs. Les données utilisées proviennent des références (1) et (18).

Le tableau (2,1) rassemble les valeurs de B_{2g} calculées à l'aide de cette corrélation, ainsi que les valeurs de $(Z_g.\varphi_{2v})$.

2°/ CALCUL DU TERME DE POYNTING.

Le terme $\exp \int_{P_o=0}^{\bar{P}} \frac{\overline{v_L}}{RT}\, dp$ est difficile à évaluer. Cependant, si l'on considère que le volume molaire partiel $\overline{v_L}$ est égal au volume du soluté à saturation v_{LS}, ce terme ne diffère jamais de l'unité, par les solutés utilisés de plus de 10^{-3}. Le terme est donc pris égal à l'unité.

3°/ CALCUL DE LA FUGACITE DE REFERENCE.

La fugacité de référence f^o_{2L} $(P_o = 0, T)$ du soluté pur est calculée de deux manières différentes suivant que le soluté est polaire ou non.

a) Solutés hydrocarbonés.

Pour les solutés hydrocarbonés, la corrélation de LYCKMAN, ECKERT, PRAUSNITZ (61) a été utilisée. Cette corrélation repose sur une loi d'états

Tableau (2,1)

GAZ PORTEUR : HELIUM

Solutés	B_{2g} cm^3	$Z_g \cdot \varphi_{2v}$
Méthane	28,06	$1 + 2,5 \ 10^{-3}$
Ethane	34,03	$1 + 3,0 \ 10^{-3}$
Propane	40,52	$1 + 3,6 \ 10^{-3}$
Butane	47,03	$1 + 4,2 \ 10^{-3}$
Ethylène	31,80	$1 + 2,8 \ 10^{-3}$
Propylène	38,23	$1 + 3,4 \ 10^{-3}$
Propyne	37,99	$1 + 3,4 \ 10^{-3}$
CO_2	28,82	$1 + 2,6 \ 10^{-3}$
SO_2	28,64	$1 + 2,5 \ 10^{-3}$

Tableau (2,2)

FUGACITES LIQUIDES DE REFERENCE

Solutés	t = 25°C	t = 50°C	t = 70°C
Méthane	87,3		
Ethane	24,1	34,7	42,7
Propane	7,68	12,6	17,0
Butane	2,19	4,31	6,57
Isobutane	2,99	5,60	8,29
Ethylène	35,2	47,1	56,6
Propylène	9,12	14,8	19,6
Butadiène	2,53	4,96	7,54
Propyne	5,09	9,76	14,6
Acétylène	28,0		
CO_2	36,9		
H_2S	16,1	26,2	35,6
SO_2	3,53	7,38	11,5

correspondants à trois paramètres. Elle permet le calcul de $f^{o}_{2L}\ (P_o = 0, T)$ à partir du facteur acentrique et de la pression critique du soluté, pour des températures réduites comprises entre 0,56 et 1,5.

b) Solutés polaires.

Pour le gaz carbonique, une équation d'état du gaz, représentant un grand nombre de données expérimentales est proposée (101). Il est donc très simple d'obtenir la fugacité du soluté pur $f^{o}_{2}\ (P_{2S}, T)$ dans les conditions de température T et de pression P_{2S} (tension de vapeur du soluté à la température T).

Pour le dioxyde de soufre et le sulfure d'hydrogène, des valeurs expérimentales du facteur de compressibilité Z_2 du gaz sont données dans la littérature (52), (83). La fugacité $f^{o}_{2}\ (P_{2S}, T)$ est calculée numériquement en utilisant la relation thermodynamique suivante :

$$\text{Ln}\ \frac{f^{o}_{2}\ (P_{2S}, T)}{P_{2S}} = \int_{0}^{P_{2S}} (Z_2 - 1)\ \frac{dP}{P} \qquad [2,32]$$

La fugacité cherchée est reliée à $f^{o}_{2}\ (P_{2S}, T)$:

$$f^{o}_{2L}\ (P_o = 0, T) = f^{o}_{2}\ (P_{2S}, T)\ .\ \exp \int_{P_{2S}}^{o} \frac{v_L}{RT}\ dP \qquad [2,33]$$

Le calcul du terme de POYNTING est effectué en considérant que dans le domaine liquide on peut écrire :

$$v_L = v_{LS} \qquad [2,34]$$

Les valeurs calculées de la fugacité de référence $f^{o}_{2L}\ (P_o = 0, T)$ sont données dans le tableau (2,2) à 25°C, 50°C, 70°C.

IV - APPAREILLAGE ET MESURE DES GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES.

1°/ APPAREILLAGE.

a) Unité chromatographique.

Le chromatographe utilisé est un chromatographe INTERSMAT de type IGC 12 M à détection catharométrique. Le four permet une régulation de la tempé-

rature à 0,3°C près entre 40°C et 100°C. La plupart des mesures ayant été effectuées à 25°C, les colonnes ont été immergées dans un bain liquide régulé à 0,1°C près.

L'enregistreur est un enregistreur SEFRAM de type SERVOTRACE qui permet un déroulement de papier à une vitesse maximum de 500 mm/mn.

b) Colonnes.

Les colonnes, en acier inoxydable, ont un diamètre de 1/4 inch. La longueur de ces colonnes est variable (de 0,5 m à 4 m) selon les solutés. (Pour les gaz légers tels que le méthane, l'éthane, le gaz carbonique, l'utilisation de colonnes de 4 m est nécessaire).

c) Support.

Pour que la méthode chromatographique permît l'injection de solutés polaires, il fallait choisir un support totalement inerte. Le FLUOROPAK a été utilisé exclusivement. Les injections de tous les gaz utilisés comme solutés sur une colonne de 1 mètre, remplie uniquement de FLUOROPAK, ont montré que le temps de rétention restait constant avec la nature du gaz.

d) Imprégnation.

L'imprégnation se fait en présence d'acétone jouant le rôle de diluant. Les proportions sont les suivantes :

60 g de FLUOROPAK,

2 à 3 g de solvant,

100 cm^3 d'acétone.

L'évaporation du diluant, qui assure l'homogénéité du remplissage, est effectuée dans un évaporateur de type MECI, à 25°C, sous faible courant d'azote sec. Cette opération est lente (4 à 5 heures), de manière à éviter tout entraînement de solvant par l'acétone. D'autre part, lorsque la colonne est remplie, on procède à une élution lente d'hélium durant deux ou trois heures, de manière à éliminer des traces éventuelles d'acétone, ainsi que des impuretés légères déposées sur la colonne. Cette technique est la plus fréquemment utilisée.

Une seconde méthode consiste à réaliser l'imprégnation au sein même de la colonne (102). La solution de diluant et de solvant est introduite par pression de gaz et le diluant évaporé ensuite sous courant d'azote sec saturé de solvant. Cette méthode, indispensable dans le cas de solvants plus volatils, n'a pas été retenue dans cette étude, car elle ne semble pas assurer une homogénéité parfaite du remplissage.

2°/ MESURE DES GRANDEURS CHROMATOGRAPHIQUES.

L'expression [2,26] fait apparaître le nombre de moles de solvant n_s et le volume de rétention à dilution infinie $V_{R\infty}$. Ce dernier n'est pas directement accessible à l'expérience et son obtention requiert la mesure de plusieurs paramètres.

a) Mesure du temps de rétention à dilution infinie.

Le volume de rétention s'écrit :

$$V_{R\infty} = Q \cdot t_{R\infty} \qquad [2,35]$$

Dans le cas de pics symétriques, cas le plus fréquent, le temps de rétention est assimilé au temps correspondant à la sortie de la zone de concentration maximum du pic. Ce temps est lu directement sur l'enregistreur. Lorsque les pics sont dissymétriques, le calcul numérique du premier moment du pic de sortie est effectué sur ordinateur.

b) Mesure du débit Q.

Le débit Q est le débit moyen d'hélium, utilisé comme gaz porteur, le long de la colonne. Ce débit, qui correspond en fait à la pression $\bar{P}$, est relié au débit Q_s (50) obtenu à la sortie de la colonne par la relation :

$$Q = j \cdot Q_s \qquad [2,36]$$

j est le facteur de JAMES-MARTIN, relié aux pressions d'entrée P_e et P_s de la colonne :

$$j = \frac{3}{2} \frac{(P_e/P_s)^2 - 1}{(P_e/P_s)^3 - 1} \qquad [2,37]$$

Le calcul de ce facteur est rappelé en annexe E. La sortie du catharomètre étant reliée à un débitmètre à bulles de savon, on mesure un débit Q_a, correspondant à des conditions de pression P_a, pression atmosphérique, et de température T_a, température ambiante. Q_s et Q_a sont reliés de la manière suivante :

$$Q_s = Q_a \frac{P_a - \pi_e}{P_s - \pi_s} \frac{T}{T_a} \qquad [2,38]$$

π_e est la tension de vapeur de l'eau à la température T_a et π_s la tension de

vapeur du solvant à la température T. Cette dernière est généralement très faible et peut être négligée devant P_s.

d) Mesure du temps mort t_m.

Cette mesure revêt une importance particulière du fait que le temps de rétention de solutés gazeux tels que le méthane ou l'éthane est très faible.

De nombreux auteurs assimilent le temps mort au temps de rétention absolu de l'air. Si l'on considère que la solubilité du méthane dans un solvant polaire classique est seulement cinq fois environ plus grande que celle de l'air, négliger la solubilité de l'air dans l'évaluation du temps mort conduit à une erreur de 20 % sur le temps de rétention relatif $(t_R - t_m)$ du méthane.

STALKUP (93) propose de mesurer le volume de la colonne vide et le volume du support et du solvant introduits. Divers essais n'ont pas conduit à une valeur satisfaisante du volume mort. KOBAYASHI (65) utilise une méthode fondée sur l'injection de molécules de gaz inerte radioactif, dont il mesure le temps de rétention avec précision. Elle n'a pas été retenue en raison de sa complexité. Enfin, diverses méthodes (33), (46), (73), ne semblent pas conduire non plus à une précision suffisante.

La méthode adoptée dans ce travail consiste à mesurer la solubilité de l'air par un procédé autre que la chromatographie gaz-liquide. Cette solubilité conduit à la valeur de la constante de HENRY et par conséquent au temps de rétention relatif $(t_R - t_m)$ de l'air. Le temps de rétention absolu de l'air étant déterminé sur le chromatogramme, il devient très simple de déduire le temps mort t_m.

Deux solutions ont été retenues pour la mesure de la solubilité de l'air :

- mesure par absorption de l'air dans un volume connu de solvant préalablement dégazé. Cette mesure est effectuée dans une burette d'absorption de type classique.
- Mesure par dosage du volume d'air contenu dans un volume de solvant saturé d'air. Le dosage est effectué par analyse quantitative chromatographique.

Les deux types de mesures ont été effectués pour chacun des solvants. Les deux résultats n'ont jamais différé de plus de 10 %.

Cette imprécision de 10 % conduit, dans le cas le plus défavorable (cas du méthane) à une imprécision de 2 % sur le terme $(t_R - t_m)$ Dans les autres cas l'imprécision devient négligeable.

V - RESULTATS.

1°/ PURETE DES CONSTITUANTS.

Les solutés gazeux ainsi que le gaz porteur ont été fournis par l'AIR LIQUIDE, avec une pureté de 99,9 %. Aucune purification ultérieure n'a semblé nécessaire.

Les solvants ont été fournis par SERLABO et TOUZART et MATIGNON, avec une pureté minimale de 99 %. Certains d'entre eux ont été purifiés à nouveau par distillation. L'indice de réfraction à 25°C a été mesuré ; la déviation relative maximale entre valeurs expérimentales et valeurs de la littérature est de 10^{-3}. Pour tous ces solvants, l'hélium a été élué sur la colonne durant deux à trois heures avant chaque expérience de manière à chasser les impuretés légères résiduelles, en particulier l'eau.

2°/ RESULTATS.

Un nombre important de mesures de constantes de HENRY et de coefficients d'activité à dilution infinie a été déterminé par la méthode qui vient d'être exposée. Les solutés gazeux sont ceux qui entrent généralement dans la composition des gaz naturels et les solvants ont été choisis en raison de l'importance qu'ils tiennent, ou pourraient tenir, dans les techniques de séparation utilisées dans l'industrie pétrolière. Les résultats sont rassemblés dans les tableaux (2,3), (2,4), (2,5), (2,6) et (2,7).

3°/ PRECISION.

De nombreux auteurs donnent des valeurs de coefficients d'activité déterminés par chromatographie gaz-liquide, avec une précision de 4 à 5 %. Etant donné le grand nombre de paramètres chromatographiques dont dépendent la constante de HENRY et le coefficient d'activité à dilution infinie, il s'avère très difficile d'estimer avec quelle précision ces grandeurs sont obtenues.

L'exposé précédent permet cependant de mettre en évidence les principaux paramètres qui affectent l'incertitude attachée à la détermination de telles grandeurs.

Cette incertitude varie considérablement, par l'intermédiaire du temps de séjour absolu, avec la nature du système étudié et, comme le montre PRAUSNITZ (69), est nettement plus grande pour les solutés légers, dont le temps de séjour est faible. La méthode de mesure du temps mort qui vient d'être présentée, ainsi que l'emploi de colonnes longues, permettent de remédier partiellement à cet inconvénient.

La "traînée" observée sur certains pics laisse supposer qu'il existe un léger phénomène d'adsorption que la théorie ne prend pas en compte.

L'état d'imprégnation initial de la colonne est mal connu, ainsi que son évolution au cours du temps. Une étude succinctede l'élution lente de la phase stationnaire est présentée en annexe G. Cependant l'homogénéité du remplissage reste incertaine et difficile à réaliser expérimentalement.

A ces difficultés et incertitudes qui résultent directement de l'étude de la chromatographie linéaire, viennent s'ajouter des facteurs liés à la chromatographie non linéaire.

En effet, l'injection de volumes faibles n'est pas toujours possible, en particulier lorsque le soluté est très fortement absorbé par le solvant ; sa détection est alors délicate et il convient de recourir à des injections plus importantes. La théorie précédente est alors mise en défaut dans une mesure qu'il est difficile d'apprécier.

4°/ CONCLUSION.

Il ne semble pas possible, à ce stade de l'étude, d'effectuer un calcul d'erreur classique et d'indiquer un chiffre précis caractéristique de l'incertitude affectant les grandeurs mesurées.

Il est donc nécessaire d'examiner de manière approfondie les paramètres importants qui viennent d'être soulignés. Cet examen est particulièrement long et délicat ; aussi est-il limité, dans ce mémoire, à l'influence du volume injecté. Ce sujet est traité dans les deux chapitres qui suivent.

Cependant, afin de donner une réponse globale, même de type expérimental, au problème de la validité de la méthode chromatographique, les données de la littérature ont été regroupées, étudiées et comparées entre elles. Ce travail est effectué dans les chapitres V et VI.

Tableau (2,5)

Solvant : OCTADECANE t = 35°C		
Solutés	H_{21}	γ^{∞}_{21}
Propane	8,18	0,860
Butane	2,40	0,824
Pentane	0,766	0,847
Hexane	0,246	0,837
Heptane	0,081	0,834
Octane	0,027	0,856

Tableau (2,6)

Solvant : HEPTADECANE t = 50°C		
Solutés	H_{21}	γ^{∞}_{21}
Ethane	35,1	1,01
Propane	12,5	0,980
Butane	3,75	0,870
Isobutane	6,20	1,11
Ethylène	52,0	1,10
Propylène	12,8	0,870
1,3-butadiène	4,29	0,860
Dioxyde de carbone	72,2	
Dioxyde de soufre	16,4	2,22

Tableau (2,7)

Solvant : HEXADECANE t = 25°C		
Solutés	H_{21}	γ^{∞}_{21}
Méthane	209,0	2,40
Ethane	26,4	1,09
Propane	7,41	0,965
Butane	2,02	0,922
Pentane	0,595	0,935
Hexane	0,176	0,892
Heptane	0,0557	0,926
Octane	0,0174	0,946
Nonane	0,0051	0,920
Isobutane	3,24	1,08
Ethylène	42,8	1,21
Propylène	8,62	0,945
1,3-butadiène	2,38	0,945
Acétylène	68,4	2,44
Propyne	7,85	1,54
Dioxyde de carbone	62,5	1,70
Sulfure d'hydrogène	18,7	1,16
Dioxyde de soufre	12,9	3,66

Tableau (2,3)

CONSTANTES DE HENRY H_{21} EN ATM

SOLVANTS	T °C	METHANE	ETHANE	PROPANE	BUTANE	ISOBUTANE	ETHYLENE	PROPYLENE	1-3 BUTADIENE	PROPYNE	DIOXYDE DE CARBONE	SULFURE D'HYDROGENE	DIOXYDE DE SOUFRE
ANILINE	25	1580	183	70,5	25,3	43,6	208	43,5	8,21	8,93	127	15,1	
ALCOOL BENZYLIQUE	25	1030	146	50,8	15,7	31,2	160	37,5	8,82	11,8	128	24,0	2,08
DECAHYDRONAPHTALENE	25	348	44,7	12,1	3,57	5,40	72,2	14,1	4,05	12,8	110	29,8	18,8
DECAHYDRONAPHTALENE	50	437	54,4	16,4	4,91	7,53	84,9	16,5	5,87	17,8	136	37,6	25,6
DIMETHYLSULFOXYDE	25	2440	386	186	64,9	141	312	92,3	16,4	9,20	106	10,9	0,117
DIPROPYLENE GLYCOL	25	1450	197	71,5	23,0	42,4	204	51,7	9,98	14,1	121	22,9	
DIPROPYLENE GLYCOL	50	1800	246	85,0	30,7	53,7	254	67,3	16,7	20,2	154	30,7	
DIPROPYLENE GLYCOL	70	2230	287	119	37,4	74,3	295	96,2	27,4	33,4	212	74,3	
ETHER TRIGLYCOL	25	528	98,0	34,0	10,1	18,4	88,3	22,5	4,20	4,39	47,4	7,04	
ETHYLENE GLYCOL	25	5800	620	409	268	320	764	205	45,0	55,5	262	52,9	3,41
HEXAMETHYL PHOSPHO-RAMIDE	25	471	57,6	19,9	6,09	10,5	52,9	13,4	2,18	1,73	30,4	1,61	
N-METHYL PYRROLIDONE	25	1020	149	57,2	18,4	33,3	126	31,0	4,77	3,95	59,1	5,56	
NITROBENZENE	25	940	128	44,1	13,6	24,3	126	30,6	5,77	7,94	76,7	18,7	1,64
PHENOL	50	1990	270	101	37,5	67,0	259	80,7	20,1	24,8	214	50	7,07
CARBONATE DE PRO-PYLENE	25	1140	232	107	38,5	66,3	192	55,5	10,4	9,13	67,7	20,9	1,20
CARBONATE DE PRO-PYLENE	50	1340	280	135	56,9	94,3	235	79,8	19,0	16,5	103	33,8	3,17
CARBONATE DE PRO-PYLENE	70	1430	314	150	67,9	110	271	97,5	24,4	22,7	124	40,1	
TRIBUTYL PHOSPHATE	52	224	46,4	15,1	6,10		52,5		3,82		43,0	9,07	
TRIETHYL PHOSPHATE	52	705	92,4	37,2	14,2	21,8	87,0	28,6	6,50		54,4	28,6	1,41
TRIISOBUTYL PHOSPHATE	52	190	42,5	14,4	5,44	8,36	48,7	13,8	3,72		38,4	8,89	0,695
TRIMETHYL PHOSPHATE	52		250	114	49,6	75,2	199	68,8	15,4		87,1	18,4	
TRIPROPYL PHOSPHATE	25	257	39,0	13,1	4,04	6,23	41,1	9,91	1,92	2,42	28,1	4,19	
TRIPROPYL PHOSPHATE	50	306	51,1	20,2	7,19	10,7	57,3	16,6	3,93	5,04	42,4	7,96	0,621
TRIPROPYL PHOSPHATE	70	325	68	28,2	10,6	15,8	71,1	23,7	6,62	8,45	59,5	12,6	1,45

Tableau (2,4)

COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE γ_{21}^{∞}

SOLVANTS	T °C	METHANE	ETHANE	PROPANE	BUTANE	ISOBUTANE	ETHYLENE	PROPYLENE	1-3 BUTADIENE	PROPYNE	DIOXYDE DE CARBONE	SULFURE D'HYDROGENE	DIOXYDE DE SOUFRE
ANILINE	25	18,1	7,57	9,16	11,5	14,5	5,89	4,76	3,24	1,75	3,44	0,935	
ALCOOL BENZYLIQUE	25	11,9	6,04	6,62	7,18	10,4	4,53	4,11	3,49	2,33	3,48	1,48	0,589
DECAHYDRONAPHTALENE	25	3,98	1,85	1,57	1,62	1,80	2,04	1,54	1,60	2,52	2,99	1,85	5,33
DECAHYDRONAPHTALENE	50		1,58	1,31	1,16	1,36	1,81	1,13	1,20	1,85		1,43	3,47
DIMETHYLSULFOXIDE	25	28,0	16,0	24,2	29,5	46,9	8,85	10,1	6,50	1,80	2,88	0,675	0,033
DIPROPYLENE GLYCOL	25	16,6	8,09	9,19	10,3	13,9	5,76	5,60	3,88	2,73	3,29	1,42	
DIPROPYLENE GLYCOL	50		7,10	6,73	7,14	9,61	5,40	4,59	3,37	2,07		1,17	
DIPROPYLENE GLYCOL	70		6,70	6,97	5,65	8,93	5,20	4,90	3,61	2,27		0,984	
ETHER TRIGLYCOL	25	6,06	4,07	4,45	5,05	6,19	2,51	2,48	1,67	0,868	1,29	0,436	
ETHYLENE GLYCOL	25	66,4	25,6	53,0	122	106	21,6	22,4	17,7	10,8	7,12	3,27	0,967
HEXAMETHYL PHOSPHO-RAMIDE	25	5,39	2,39	2,59	2,77	3,51	1,50	1,46	0,862	0,340	0,826	0,100	
N-METHYL PYRROLIDONE	25	11,7	6,17	7,44	8,39	11,1	3,58	3,39	1,88	0,774	1,61	0,344	
NITROBENZENE	25	10,8	5,28	5,72	6,15	8,09	3,57	3,34	2,27	1,55	2,08	1,16	0,465
PHENOL	50		7,85	8,06	8,79	12,1	5,52	5,52	4,10	3,61		3,09	2,00
CARBONATE DE PROPYLENE	25	13,0	9,55	13,8	17,3	21,9	5,41	6,02	4,06	1,77	1,84	1,29	0,339
CARBONATE DE PROPYLENE	50		8,12	10,7	13,3	16,9	5,01	5,43	3,85	1,70		1,29	0,430
CARBONATE DE PROPYLENE	70		7,36	8,88	10,4	13,3	4,79	5,00	3,25	1,56		1,13	
TRIBUTYL PHOSPHATE	52		1,32	1,16	1,37		1,10		0.744			0,562	
TRIETHYL PHOSPHATE	52		2,62	2,86	3,17	3,76	1,81	1,88	1,26		1,47		0,399
TRIISOBUTYL PHOSPHATE	52		1,21	1,11	1,22	1,44	1,02	0,916	0,725			0,550	0,197
TRIMETHYL PHOSPHATE	52		7,12	8,85	11,2	13,1	4,17	4,58	3,03		2,37		
TRIPROPYL PHOSPHATE	25	2,94	1,62	1,70	1,84	2,07	1,16	1,08	0,756	0,473	0,76	0,259	
TRIPROPYL PHOSPHATE	50		1,48	1,61	1,69	1,94	1,22	1,13	0,801	0,523		0,304	0,084
TRIPROPYL PHOSPHATE	70		1,58	1,65	1,58	1,88	1,25	1,20	0,865	0,570		0,355	0,127

CHAPITRE III

C H A P I T R E III

CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : VARIATION DU TEMPS DE RETENTION AVEC LA TAILLE DE L'ECHANTILLON

I - MISE EN EVIDENCE DE LA VARIATION DU TEMPS DE RETENTION.

1°/ APPAREILLAGE.

2°/ MISE EN EVIDENCE DES DEVIATIONS.

a) Isotherme linéaire.
b) Isotherme non linéaire.

II - ETUDE THEORIQUE.

1°/ EQUATIONS GENERALES PORTANT SUR LES MOMENTS.

a) Moments d'ordre zéro.
b) Moments d'ordre un.

2°/ CAS DE L'ISOTHERME LINEAIRE.

a) Calcul du moment d'ordre un du nombre de moles de soluté passant en un point de la colonne.
   - Cas du créneau.
   - Cas du triangle.
   - Cas d'une impulsion gaussienne.

b) Calcul du temps de rétention.

3°/ CAS D'UNE ISOTHERME NON LINEAIRE.

4°/ INFLUENCE DES CONDITIONS D'ENTREE.

III - RESULTATS.

1°/ CAS D'UNE ISOTHERME LINEAIRE.

a) Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux.
b) Comparaison avec le modèle de CONDER et PURNELL.

2°/ CAS D'UNE ISOTHERME NON LINEAIRE.

a) Choix des systèmes.
b) Mesure des variances.
c) Résultats.

IV - CONCLUSION.

C H A P I T R E III

La théorie présentée au chapitre précédent fait l'hypothèse de très faibles concentrations tout au long de la colonne. Il en résulte, sur le plan pratique, la nécessité d'injecter des quantités de soluté très faibles, ce qui n'est pas toujours possible. La détection de solutés très retenus par le solvant s'avère alors délicate et imprécise, et il devient nécessaire de procéder à des injections plus importantes.

Il convient, dans ces conditions, de reprendre les équations de base sous leur forme plus générale de manière à examiner l'influence de la taille de l'échantillon sur le temps de rétention.

I - MISE EN EVIDENCE EXPERIMENTALE DE LA VARIATION DU TEMPS DE RETENTION.

L'étude bibliographique effectuée au chapitre I a montré que de nombreux auteurs se sont attachés à prédire, à l'aide de modèles théoriques, la variation du temps de rétention avec la quantité injectée.

Les études expérimentales sont, en revanche, peu nombreuses. VERNIER (102) donne un grand nombre de valeurs de temps de rétention en fonction du volume injecté mais sans essai d'interprétation. PORTER et STROSS (79) présentent une courbe expérimentale donnant la variation du temps de rétention avec la taille de l'échantillon. L'origine du temps correspond à l'injection du soluté, et la correction proposée inclut l'effet d'élargissement du pic dans la chambre d'injection.

Cependant, étant donné le petit nombre de mesures effectuées dans ce domaine, il semble nécessaire d'examiner d'un point de vue expérimental l'importance des déviations du temps de rétention, lorsque le volume injecté s'accroît.

1°/ APPAREILLAGE.

L'appareillage a été décrit précédemment. Il faut souligner cependant qu'un détecteur catharométrique est placé à l'entrée de la colonne, de manière à connaître aussi bien l'impulsion d'entrée que celle de sortie. Les temps moyens des impulsions sont calculés sur ordinateur pour les pics de sortie et d'entrée,

par calcul numérique du premier moment ; la différence entre les deux temps obtenus donne le temps de rétention réel dans la colonne, avec précision.

Les colonnes utilisées sont généralement très courtes, de manière à obtenir des concentrations importantes en sortie ; les quantités injectées à l'aide de micro-seringues sont obtenues par calcul numérique du moment d'ordre zéro de l'impulsion.

2°/ MISE EN EVIDENCE DES DEVIATIONS.

Il est nécessaire, comme il a été fait au chapitre I, de distinguer les cas d'une isotherme linéaire et d'une isotherme non linéaire.

a) Isotherme linéaire.

L'effet de concentration finie en phase vapeur a été étudié pour les systèmes propylène-heptadécane et propyne-heptadécane. Ces deux systèmes sont très proches de l'idéalité thermodynamique (voir section III-1-a de ce chapitre), et l'on peut considérer que le coefficient d'équilibre m du soluté ne varie pas avec la concentration. La figure (3,1) montre la variation du temps de rétention avec le volume injecté, lorsque le débit de gaz porteur reste constant dans la colonne. Il convient de souligner que le temps de rétention du propylène varie de 10 % par rapport à sa valeur à dilution infinie (obtenue par extrapolation), pour une injection de 360 µl.

La figure (3,2) représente l'allure des impulsions de sortie en fonction du temps, pour divers valeurs du volume de soluté injecté. Elle met en évidence un élargissement progressif du pic, ainsi qu'une dissymétrie de plus en plus importante.

b) Isotherme non linéaire.

Lorsque le coefficient d'équilibre varie avec la concentration, l'effet de non linéarité de l'isotherme s'ajoute à l'effet décrit précédemment. Des expériences ont été conduites pour une série de solutés polaires ou non polaires, et une phase stationnaire polaire, le tributylphosphate. Ces systèmes binaires s'écartent de l'idéalité thermodynamique ; le coefficient d'activité des solutés considérés (et par conséquent le coefficient d'équilibre qui lui est directement proportionnel) varie donc le long de la colonne. Les valeurs du coefficient d'activité à dilution infinie de ces solutés, portées sur la figure (3,3) diffèrent sensiblement de l'unité.

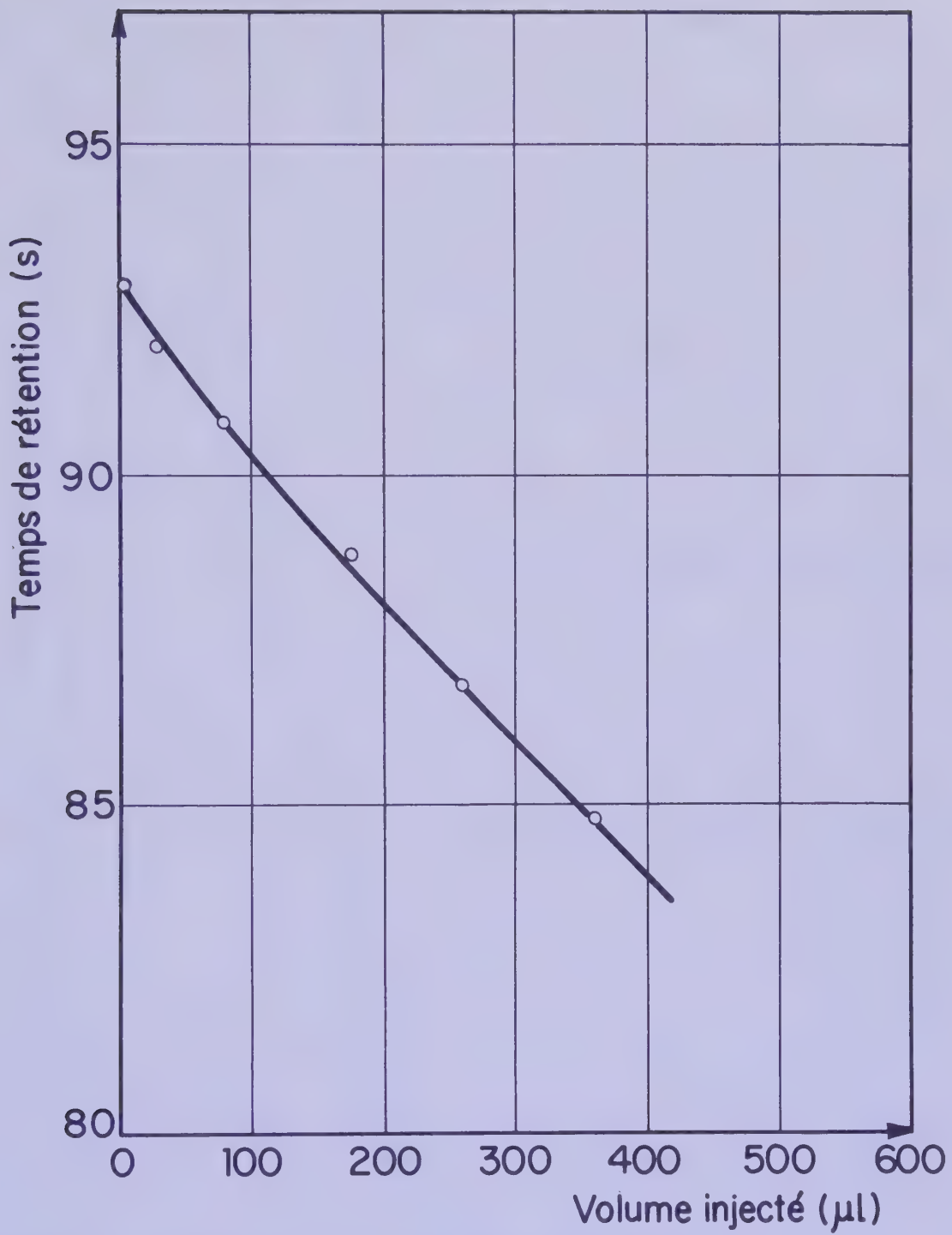


Fig.3,1. VARIATION DU TEMPS DE RETENTION AVEC LA TAILLE DE L'ECHANTILLON.

Système : propylène - heptadécane

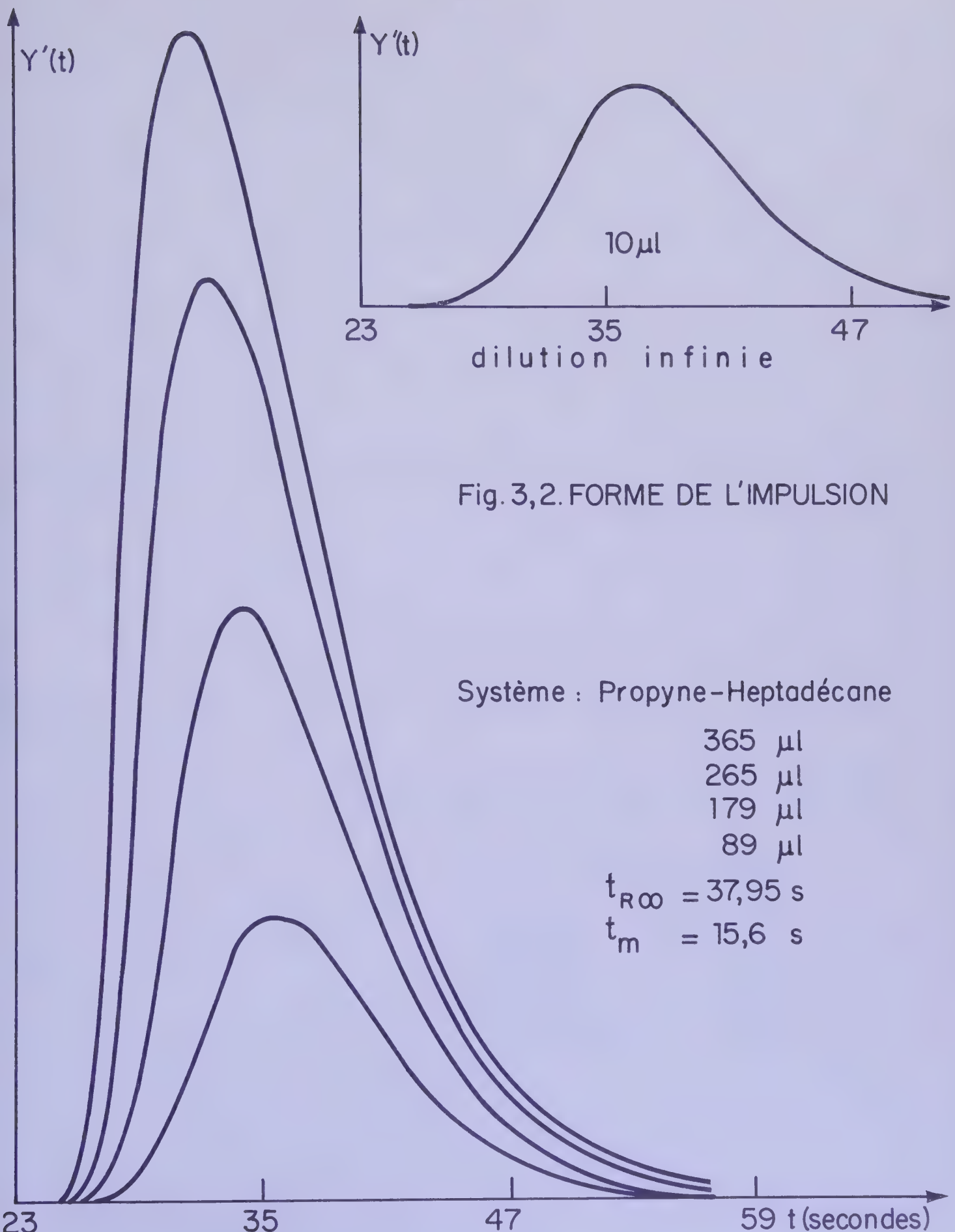


Fig. 3,2. FORME DE L'IMPULSION

Système : Propyne-Heptadécane

365 µl
265 µl
179 µl
89 µl

$t_{R\infty}$ = 37,95 s

t_m = 15,6 s

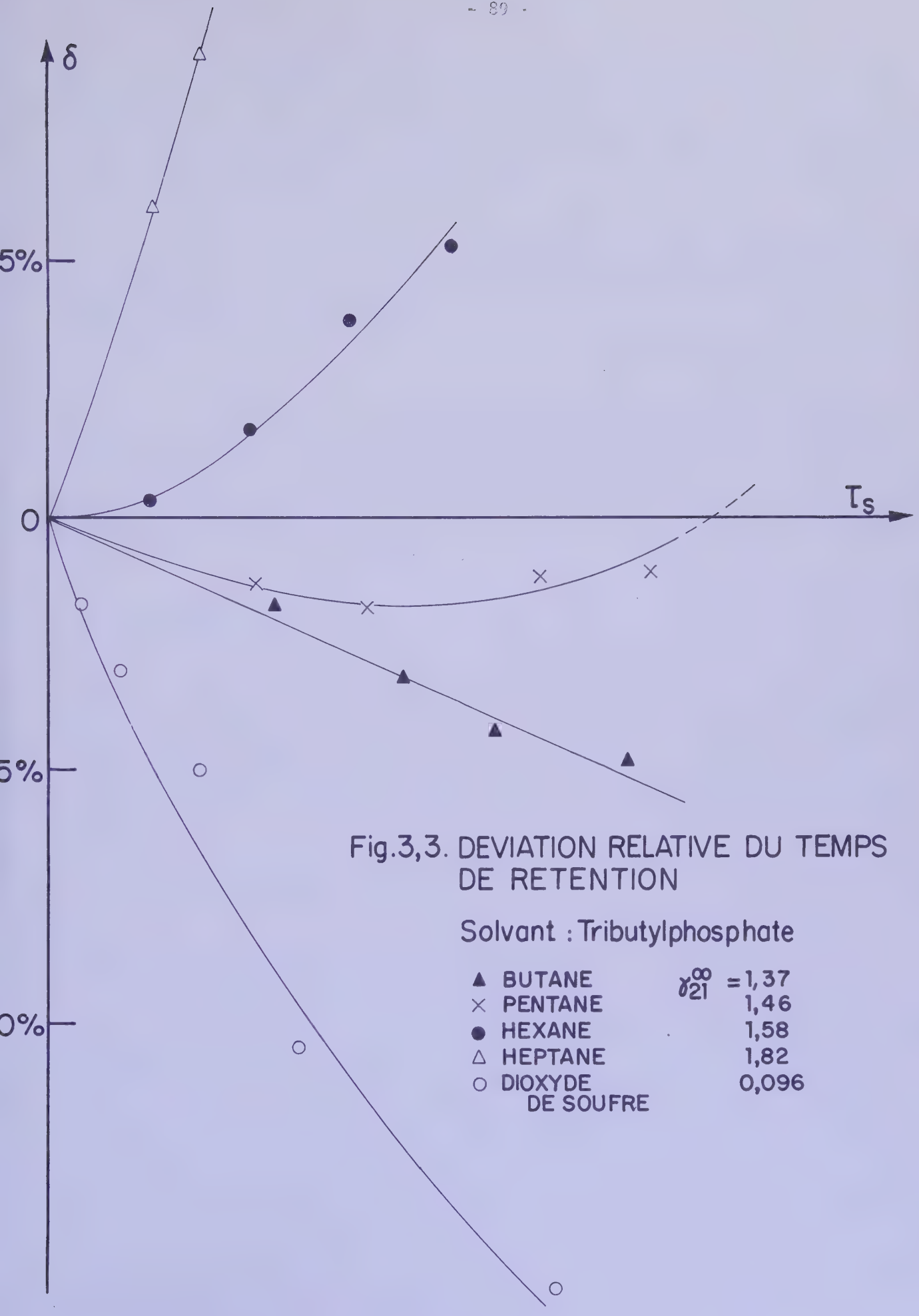


Fig.3,3. DEVIATION RELATIVE DU TEMPS DE RETENTION

Solvant : Tributylphosphate

▲	BUTANE	γ_{21}^{∞} = 1,37
×	PENTANE	1,46
●	HEXANE	1,58
△	HEPTANE	1,82
○	DIOXYDE DE SOUFRE	0,096

Sur la figure (3,3), la déviation relative δ du temps de rétention par rapport à sa valeur à dilution infinie, a été portée en fonction du paramètre τ_s, caractéristique de l'élution et du volume injecté. Ce paramètre défini par l'équation [3,65] est proportionnel au volume injecté et représente la hauteur maximale du pic de sortie.

Cette figure permet de montrer que pour une même valeur du paramètre τ_s, donc pour une même volume injecté, la déviation qui peut être positive ou négative dépend du soluté injecté.

En conclusion, il convient de noter que la déviation du temps de rétention par rapport à sa valeur à dilution infinie dépend de deux effets qui seront distingués dans la suite de ce chapitre : l'effet de concentration finie en phase vapeur, et la non linéarité de l'isotherme ; et que cette déviation peut être importante en valeur relative.

II - ETUDE THEORIQUE.

Les hypothèses et les équations de base [1,3], [1,4], [1,5] ont été présentées dans la section II du chapitre I. Ces équations font apparaître, dans le cas général, deux non linéarités, au sens mathématique, qui rendent l'intégration complète du système en Y ou Y', X et q très complexe. L'étude théorique qui suit, conduit au moment de Y' et par conséquent au temps de rétention t_R :

$$t_R = \frac{[Y']_1}{[Y']_o}$$

1°/ EQUATIONS GENERALES PORTANT SUR LES MOMENTS.

Dans le but d'obtenir des relations portant sur les moments des quantités Y', Y, X et q, il convient d'introduire dans les équations de bilan [1,3] et [1,4] portant sur le soluté en phase vapeur et en phase liquide, les transformées de LAPLACE de ces quantités. Les équations s'écrivent alors :

$$\frac{d}{dz}(\overline{qY'}) + \frac{\varepsilon H}{v_g} p\,\overline{Y} + \overline{Tr} = o \qquad [3,1]$$

$$\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} p \overline{X} - \overline{Tr} = o \qquad [3,2]$$

En additionnant, on obtient :

$$\frac{d}{dz} (\overline{qY'}) + p \left(\frac{\varepsilon H}{v_g} \overline{Y} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \overline{X} \right) = o \qquad [3,3]$$

Au lieu de chercher à résoudre les équations [3,1] et [3,2] en $\overline{Y}$ et $\overline{X}$ et de calculer les moments à partir de ces quantités, on peut établir directement, comme au chapitre précédent, des équations portant sur les moments.

a) Moments d'ordre zéro.

En posant p = o dans ces équations, on fait apparaître des équations portant sur les moments d'ordre zéro (voir section I du chapitre II).

$$\frac{d}{dz} \left(\left[qY' \right]_o \right) + \left[Tr \right]_o = o \qquad [3,4]$$

$$- \left[Tr \right]_o = o \qquad [3,5]$$

Il résulte que $\left[qY' \right]_o$ est une quantité constante, égale en particulier à sa valeur à l'entrée.

$$\left[qY' \right]_o = q_o \frac{I}{Q} \qquad [3,6]$$

Cette relation montre que, à la différence du cas de la dilution infinie, l'aire de la courbe de réponse $\left[Y' \right]_o$ n'est pas constante le long de la colonne et n'est pas proportionnelle à la quantité injectée. En fait la variation de q est faible en valeur relative, surtout pour les valeurs importantes de z, et l'on peut considérer que l'aire de la courbe varie très peu le long de la colonne.

Il apparaît d'autre part que le moment d'ordre zéro du nombre de moles transférées est nul.

Si l'on suppose que ce nombre de moles est donné par une équation cinétique telle que l'équation [1,15], où le coefficient de transfert K est constant, la relation [3,5] se traduit par :

$$\left[\frac{Y}{m}\right]_o = [X]_o \qquad [3,7]$$

D'autre part, si l'on considère que ce nombre de moles peut être calculé à partir d'une équation de diffusion [1,19] , cette équation se ramène, pour le moment d'ordre zéro à l'équation de LAPLACE :

$$\frac{d^2}{dn^2}\left([X]_o\right) = o \qquad [3,8]$$

Les conditions aux limites sont les suivantes :

$$n = o \quad [X]_o = [x]_o = \left[\frac{Y}{m}\right]_o = \left[\frac{Y}{m}\right]_o \qquad [3,9]$$

$$n = h_1 \quad \frac{d}{dn}\left([X]_o\right) = o \qquad [3,10]$$

Compte tenu de ces relations, $[X]_o$ prend une valeur constante sur toute l'épaisseur du liquide et l'on obtient, comme dans le cas précédent :

$$[X]_o = \left[\frac{Y}{m}\right]_o$$

Cette relation montre que, dans le calcul des moments, la fraction molaire x peut être considérée comme une valeur moyenne prise sur chaque section. Le moment d'ordre zéro de cette quantité (et de même, les moments d'ordre supérieur) ne dépend pas de la variable n. Les quantités Y' et Y ne dépendent pas non plus de cette variable puisque la vitesse de transfert en phase gazeuse est supposée être infinie.

b) Moments d'ordre 1.

En dérivant par rapport à p l'équation [3,3] et en faisant p = o, on fait apparaître le moment d'ordre 1 $\left[qY'\right]_1$:

$$\frac{d}{dz}\left(\left[qY'\right]_1\right) - \left(\frac{\varepsilon H}{v_g}[Y]_o + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}[X]_o\right) = o \qquad [3,11]$$

En tenant compte de la relation [3,7] :

$$\frac{d}{dz}\left(\left[qY'\right]_1\right) - \left(\frac{\varepsilon H}{v_g}\left[Y\right]_o + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\left[\frac{Y}{m}\right]_o\right) = o \qquad [3,12]$$

Pour calculer le moment $\left[qY'\right]_1$, il faut exprimer le moment $\left[\frac{Y}{m}\right]_o$ en fonction de $\left[Y\right]_o$. A ce stade du calcul, il convient donc de distinguer les deux cas d'isotherme linéaire ou non linéaire.

2°/ CAS DE L'ISOTHERME LINEAIRE.

Dans le cas d'une isotherme linéaire, la quantité m est une constante, le long de la colonne.

$$m = m_\infty \qquad [3,13]$$

L'équation [3,12] s'écrit alors :

$$\left(\frac{d}{dz}\left[qY'\right]_1\right) = q_o \frac{t_{R\infty}}{L}\left[Y\right]_o \qquad [3,14]$$

Pour obtenir le temps de rétention, il convient successivement :
- de calculer le moment $\left[Y\right]_o$ qui dépend de z.

$$\left[Y\right]_o = \int_o^\infty \frac{Y'(z,t)}{1 + Y'(z,t)}\, dt \qquad [3,15]$$

Cette quantité est nulle pour z = o et tend vers $\left[Y'\right]_o$ pour des valeurs importantes de z. Un calcul numérique de $\left[Y\right]_o$ est effectué en annexe C.

- De calculer le moment $\left[Y'\right]_1$ à partir de $\left[qY'\right]_1$.

a) Calcul du moment $\left[qY'\right]_1$

Les équations [3,14] et [3,15] permettent de calculer $\left[qY'\right]_1$:

$$\left[qY'\right]_1 = q_o \frac{t_{R\infty}}{L} \int_o^L dz \int_o^\infty \frac{Y'(z,t)}{1 + Y'(z,t)}\, dt \qquad [3,16]$$

Pour obtenir la quantité $\left[qY'\right]_1$ sous forme analytique, il faut donc connaître la forme de l'impulsion Y' (z,t). Dans le but d'obtenir le temps de rétention, il est raisonnable de donner à Y' (z,t) une forme approchée.

Dans l'étude qui suit, trois formes d'impulsion : créneau, triangle, distribution gaussienne, sont successivement considérées. (Par ailleurs, un calcul numérique sur ordinateur est donné en annexe C). Les trois formes d'impulsion ont été choisies de manière à obéir à certaines spécifications portant sur les moments :

- le moment d'ordre zéro est constant (approximation linéaire) :

$$[Y']_o = \frac{I}{Q} \qquad [3,17]$$

- le moment centré d'ordre deux défini par la relation [3,18] est proportionnel à z :

$$\langle Y' \rangle_2 = \int_o^\infty (t - t_R)^2 \cdot Y' \cdot dt \qquad [3,18]$$

$$\sigma^2 = \frac{\langle Y' \rangle_2}{\langle Y' \rangle_o} = \chi^2 \cdot z \qquad [3,19]$$

Les trois formes d'impulsion ont donc, en chaque point de la colonne, même moment centré d'ordre deux. Les deux spécifications dans le cas non linéaire, seraient exactes dans le cas linéaire, et la constante χ donnant σ peut être calculée à partir de $\mathcal{E}$, H, q_o, m_∞, K et a (voir chapitre IV). Une étude expérimentale de la variation de la variance σ^2 en fonction de z est données en annexe B. Il faut remarquer qu'aucune condition limitative n'est donnée pour le moment d'ordre 1. Ceci provient du fait que la quantité $[Y]_o$ donnée par la relation [3,15] est indépendante de toute translation de la courbe d'impulsion.

α- Cas du créneau.

La courbe d'impulsion, assimilée à un créneau, est représentée par la figure (3,4).

$$Y'(z,t) = \frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\sigma} \quad \text{pour : } t_R - \sqrt{3}\sigma \leqslant t \leqslant t_R + \sqrt{3}\sigma \qquad [3,20]$$

$$Y'(z,t) = o \qquad \text{pour : } t < t_R - \sqrt{3}\sigma$$

$$t > t_R + \sqrt{3}\sigma$$

Les quantités $[Y']_o$ et σ sont données par les équations [3,17] et [3,19]. L'intégration de l'équation [3,16] est effectuée en utilisant la proportionnalité de z et σ^2. Elle conduit à la valeur de $[qY']_1$ pour l'abscisse z = L.

$$\frac{[qY']_{1\ z=L}}{q_o \cdot t_{R\infty} \cdot [Y']_o} = 1 - \frac{[Y']_o}{\sqrt{3}\ \sigma_s} + \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{3}\ \sigma_s}\right)^2 \cdot L_n\left(\frac{[Y']_o + \sqrt{3}\ \sigma_s}{[Y']_o}\right) \qquad [3,21]$$

σ_s est l'écart type du pic de sortie à l'abscisse z = L.

Il faut remarquer que le calcul précédent reste valable si l'on considère seulement que Y (z,t) et Y' (z,t) sont deux courbes affines.

β - Cas du triangle.

La courbe d'impulsion, assimilée à un triangle est représentée par la figure (3,5) :

$$Y'(z,t) = \frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma}\left(\frac{t - t_R}{\sqrt{6}\ \sigma} + 1\right) \quad \text{pour :} \quad t_R - \sqrt{6}\ \sigma \leqslant t \leqslant t_R$$

$$Y'(z,t) = \frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma}\left(-\frac{t - t_R}{\sqrt{6}\ \sigma} + 1\right) \quad \text{pour :} \quad t_R \leqslant t \leqslant t_R + \sqrt{6}\ \sigma \qquad [3,22]$$

$$Y'(z,t) = o \qquad \text{pour :} \quad \begin{cases} t < t_R - \sqrt{6} \\ t > t_R + \sqrt{6}\ \sigma \end{cases}$$

L'intégration conduit au résultat suivant :

$$\frac{[qY']_{1\ z=L}}{q_o \cdot t_{R\infty} \cdot [Y']_o} = 1 - \frac{4}{3}\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s} - \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^2 Ln\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right) + \qquad [3,23]$$

$$+ \frac{1}{4}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^{(n+2)} \cdot \left(\frac{1}{n+4} - \frac{1}{n}\right)$$

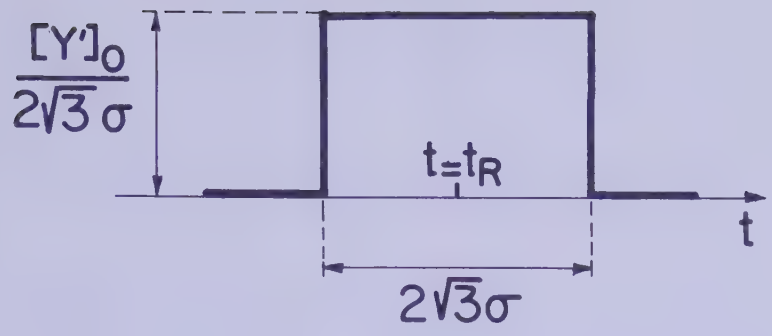
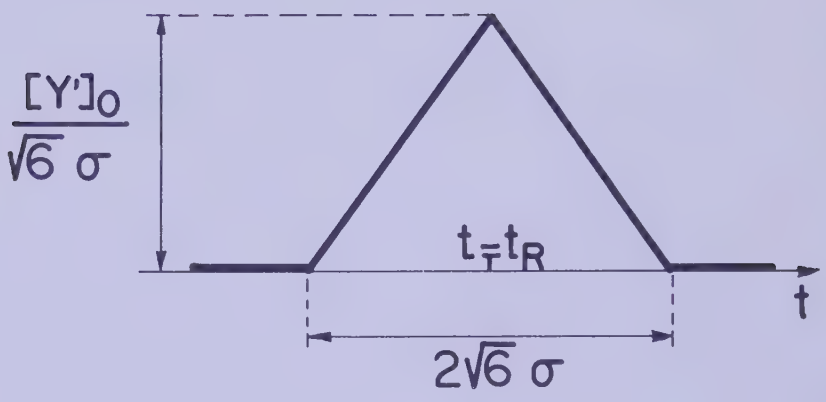


Fig. 3,4.

Fig. 3,5.



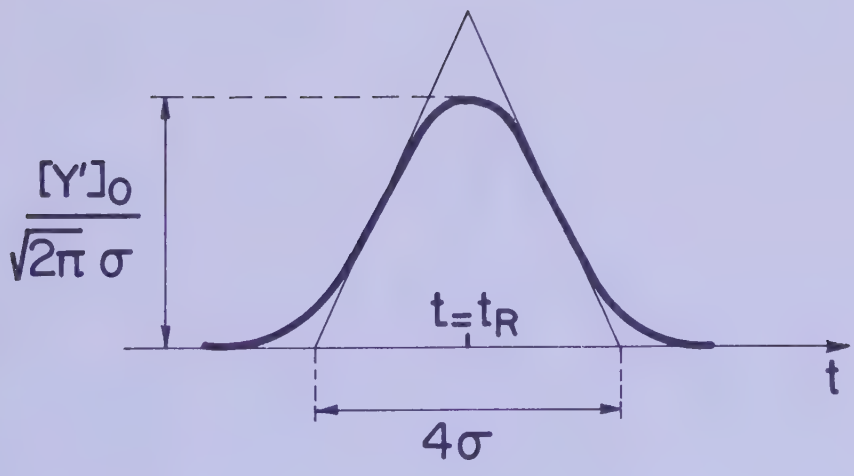


Fig. 3,6.

REPRESENTATIONS APPROXIMATIVES DE L'IMPULSION

γ - Cas d'une impulsion gaussienne.

Cette impulsion est représentée par la figure (3,6).

$$Y'(z,t) = \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma} \exp\left[-\frac{\left(t - t_R\right)^2}{2\sigma^2}\right] \qquad [3,24]$$

L'intégration conduit au résultat suivant :

$$\frac{[qY']_{1\ z=L}}{q_o \cdot t_{R\infty} \cdot [Y']_o} = 1 - \sqrt{2}\,\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s} - \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^2 \mathrm{Ln}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right) +$$

$$+ \frac{1}{3\sqrt{3}}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^2 + 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^{(n+2)} \frac{1}{n\sqrt{n+3}} \qquad [3,25]$$

b) Calcul du temps de rétention.

Si l'on suppose que q est constant et égal à sa valeur à l'entrée q_o, le terme $\left(\frac{[qY']_{1\ z=L}}{q_o \cdot t_{R\infty}[Y']_o}\right)$ est égal au rapport $\frac{t_R}{t_{R\infty}}$ (57). Dans ce cas on obtient donc le temps de rétention pour chacune des trois impulsions étudiées.

Il faut, en fait, pour être rigoureux tenir compte de la variation de q et, pour cela, considérer l'équation de bilan [1, 5] , que l'on peut écrire sous la forme :

$$\frac{\partial}{\partial z}\, q = v_o \frac{tm}{L} \frac{\partial Y}{\partial t} \qquad [3,26]$$

d'où :

$$q = q_o + q_o \frac{tm}{L}\int_o^L \left(\frac{\partial Y}{\partial t}\right) . dz \qquad [3,27]$$

Le moment $[qY']_1$ à l'abscisse z = L s'écrit :

$$[qY']_{1\ z=L} = q_o[Y']_{1\ z=L} + q_o\, tm\, \frac{1}{L}\int_o^{\infty} t.Y'_{z=L} . dt \int_o^L \left(\frac{\partial Y'}{\partial t}\right) dz \qquad [3,28]$$

Cette expression fait apparaître le moment $[Y']_1$ pour l'abscisse z = L, et conduit au temps de rétention.

Il faut donc calculer, à l'aide de l'équation [3,27], le débit q pour z=L. Ce débit ne diffère de sa valeur q_o à l'entrée que lors du passage de l'impulsion à z=L. L'intégration figurant dans l'expression [3,27] peut donc être effectuée pour des valeurs de z appartenant à l'intervalle [L - ΔL, L], correspondant au passage du soluté à z=L.

Si l'on est suffisamment éloigné des conditions d'entrée (L grand), l'impulsion de sortie correspond à une dilution forte du soluté et Y peut être assimilée à Y'.

On peut donc supposer que Y' (ou Y), à la distance z=L, a la forme donnée par l'équation [3,24] et que, dans l'intervalle [L - ΔL, L], la variance σ^2 varie peu. Seul le terme $(t - t_R)$, en valeur relative, varie de façon importante. En posant $t_R = a'z$ (cas linéaire), l'impulsion prend la forme :

$$Y \sim Y' = \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s} \exp\left[-\frac{(t - a'z)^2}{2\,\sigma_s^2}\right] \qquad [3,29]$$

Il vient alors :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = -\frac{1}{a'}\,\frac{\partial Y'}{\partial z} \qquad [3,30]$$

En utilisant l'équation [3,27]

$$q_{z=L} = q_o - \frac{t_m}{t_{R\ z=L}}\, q_o \,.\, Y'(L,t) \qquad [3,31]$$

D'où : $$[qY']_{1\ z=L} = q_o[Y']_{1\ z=L} - \frac{t_m}{t_{R\ z=L}}\, q_o \int_o^\infty t \,.\, Y'^2(L,t) \,.\, dt \qquad [3,32]$$

On peut décomposer le dernier terme en deux intégrales, aisément calculables :

$$[qY']_{1\ z=L} = q_o[Y']_{1\ z=L} - \frac{t_m}{t_{R\ z=L}} \cdot q_o \cdot \int_o^\infty (t - t_{R\ z=1})\, Y'^2\,(L,t)\, dt$$

$$- t_m \cdot q_o \cdot \int_o^\infty Y'^2\,(L,t)\, dt \qquad [3,33]$$

Finalement :

$$[Y']_{1\ z=L} = \frac{1}{q_o}[qY']_{1\ z=L} + t_m \frac{([Y']_o)^2}{\sqrt{4\pi}\ \sigma_s} \qquad [3,34]$$

Le calcul qui vient d'être effectué n'introduit qu'un terme correctif de faible importance pour des solutés suffisamment retenus par la phase stationnaire. Ce calcul peut être, de la même manière, effectué dans le cas du créneau ou du triangle. En fait, étant donné l'importance relative faible du terme correctif, l'expression [3,34] sera conservée dans le cas des trois impulsions.

Le temps de rétention s'écrit alors :

$$t_R = \frac{[qY']_{1\ z=L}}{q_o \cdot [Y']_o} + t_m \frac{[Y']_o}{\sqrt{4\pi}\ \sigma_s} \qquad [3,35]$$

Il est intéressant de définir la déviation relative δ du temps de rétention par rapport à sa valeur à dilution infinie :

$$\delta = \frac{t_R - t_{R\infty}}{t_{R\infty}} \qquad [3,36]$$

Les résultats théoriques peuvent alors être rassemblés de la manière suivante :

$$\delta_{\text{créneau}} = -\frac{[Y']_o}{\sqrt{3}\ \sigma_s} + \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{3}\ \sigma_s}\right)^2 \text{Ln}\left(\frac{[Y']_o + \sqrt{3}\ \sigma_s}{[Y']_o}\right) + \frac{t_m}{t_{R\infty}} \cdot \frac{[Y']_o}{\sqrt{4\pi}\ \sigma_s} \qquad [3,37]$$

$$\delta_{\text{triangle}} = -\frac{4}{3}\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s} - \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^2 \cdot \text{Ln}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right) + \frac{1}{4} \cdot \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^2 + \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{6}\ \sigma_s}\right)^{n+2} \cdot \left(\frac{1}{n+4} - \frac{1}{n}\right) + \frac{t_m}{t_{R\infty}} \cdot \frac{[Y']_o}{\sqrt{4\pi}\ \sigma_s} \qquad [3,38]$$

$$\delta_{Gauss} = -\sqrt{2}\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s} - \frac{2}{\sqrt{3}}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^2 \cdot \mathrm{Ln}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right) + \frac{1}{3}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^2$$

$$+ 2\sum_{n=1}^{\infty}(-1)^{n+1}\left(\frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s}\right)^{n+2} \cdot \frac{1}{n\sqrt{n+3}} + \frac{t_m}{t_{R\infty}} \cdot \frac{[Y']_o}{\sqrt{4\pi}\,\sigma_s} \qquad [3,39]$$

3°/ CAS D'UNE ISOTHERME NON LINEAIRE.

Dans ce cas, on doit tenir compte de la non idéalité thermodynamique en phase liquide et exprimer la variation du coefficient d'équilibre m avec les fractions molaires du soluté. Le développement de m choisi est très général et n'est pas limité comme les représentations classiques de l'isotherme, (équations [1,21] et [1,22]). Ce développement fait intervenir la fraction molaire y à l'équilibre, égale à Y puisque l'on a supposé que le transfert est limité uniquement par la résistance en phase liquide.

$$\frac{1}{m} = \frac{1}{m_\infty}\left(\sum_{k=0}^{\infty}\alpha_{k+1}\,Y^k\right) \qquad \text{avec } \alpha_1 = 1 \qquad [3,40]$$

L'équation [3,12] s'écrit alors :

$$\frac{d\left([qY']_1\right)}{dz} - \left(\frac{\varepsilon H}{v_g}[Y']_o + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\cdot\frac{1}{m_\infty}\cdot\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_k[Y^k]_o\right) = 0 \qquad [3,41]$$

$$\frac{d\left([qY']_1\right)}{dz} = \sum_{k=1}^{\infty}\beta_k[Y^k]_o \qquad [3,42]$$

avec
$$\begin{cases} \beta_1 = \dfrac{\varepsilon H}{v_g} + \dfrac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\dfrac{1}{m_\infty} = t_{R\infty}\dfrac{q_o}{L} \\ \beta_k = \dfrac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\dfrac{1}{m_\infty}\alpha_k = (t_{R\infty} - t_m)\dfrac{q_o}{L}\alpha_k \\ k = 2,3,\ldots \end{cases} \qquad [3,43]$$

D'où $$\left[qY'\right]_1 = \int_o^L \sum_{k=1}^{\infty} \beta_k \left[Y^k\right]_o \, dz \qquad [3,44]$$

Cette expression fait apparaître des intégrales de la forme :

$$\delta_k = \beta_k \int_o^L dz \int_o^{\infty} (Y^k) \, dt \qquad [3,45]$$

$$\delta_k = \beta_k \int_o^L dz \int_o^{\infty} \left[\frac{Y'(z,t)}{1 + Y'(z,t)}\right]^k dt \qquad [3,46]$$

Pour calculer ces intégrales, il est nécessaire de connaître l'impulsion Y' (z,t). La section (III - 2°/) de ce chapitre montre que la forme de l'impulsion choisie, pour une isotherme linéaire, a peu d'influence sur la déviation relative du temps de rétention. En conséquence, seul le cas de la distribution gaussienne est donc envisagé.

L'impulsion choisie est donc donnée par les équations [3,24], [3,17], [3,19]. Les intégrales δ_k s'écrivent alors :

$$\delta_k = \beta_k \int_o^L \int_o^{\infty} \frac{\dfrac{\left[Y'\right]_o}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\dfrac{(t-t_R)^2}{2\sigma^2}}}{1 + \dfrac{\left[Y'\right]_o}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\dfrac{(t-t_R)^2}{2\sigma^2}}} dt \, dz \qquad [3,47]$$

L'intégration peut être conduite en posant :

$$\theta = \frac{t - t_{R\infty}}{\sigma} \quad \text{et} \quad W = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\theta^2}{2}}$$

$$\delta_k = \beta_k \frac{2L}{\sigma_s^2} \int_o^{\infty} d\theta \int_o^{\sigma_s} \left(\frac{W}{W+\theta}\right)^k \sigma^2 \, d\sigma \qquad [3,48]$$

δ_k peut se décomposer de la manière suivante :

$$\delta_k = \left(\lambda_{k-2} - 2\lambda_{k-1} + \lambda_k\right) \beta_k \cdot L \cdot [Y']_o \qquad [3,49]$$

Avec : $$\lambda_k = \frac{2}{\sigma_s^2} \int_o^{\infty} d\theta \; W^{k+2} \int_W^{W+\sigma_s} \nu^{-k} \, d\nu \qquad [3,50]$$

En posant : $$\tau_s = \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_s} \qquad [3,51]$$

On obtient après intégration :

$$\begin{cases} \lambda_{-1} = 1 + \sqrt{2}\,\tau_s \\ \lambda_o = \sqrt{2}\,\tau_s \\ \lambda_1 = 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n+1} \frac{1}{n\sqrt{n+3}} \tau_s^{(n+2)} - \frac{1}{\sqrt{3}} \tau_s^2 \, \mathrm{Ln}\, \tau_s + \frac{1}{6\sqrt{3}} \tau_s^2 \\ \lambda_k = \frac{2}{1-k} \left\{ \sum_{n=o}^{\infty} (-1)^n \binom{n}{n+k-2} \frac{1}{\sqrt{n+k+2}} \tau_s^{(n+k+1)} - \frac{\tau_s^2}{\sqrt{3}} \right\} \\ k \geqslant 2 \end{cases} \qquad [3,52]$$

Ces expressions permettent de calculer les intégrales δ_k, et de mettre le moment $[qY']_1$ sous la forme :

$$[qY']_1 = t_{R\infty} \cdot q_o \cdot [Y']_o \cdot \left(\delta_1 + \frac{t_{R\infty} - t_m}{t_{R\infty}} \sum_{k=2}^{\infty} \alpha_k \delta_k \right) \qquad [3,53]$$

L'expression [3,34] conduit au temps de rétention :

$$t_{R\infty} = t_R \left(\delta_1 + \frac{t_{R\infty} - t_m}{t_{R\infty}} \cdot \sum_{k=2}^{\infty} \alpha_k \delta_k + \frac{t_m}{t_{R\infty}} \frac{\tau_s}{\sqrt{2}} \right) \qquad [3,54]$$

La déviation relative $\delta(\tau_s)$ exprimée en fonction de τ_s est donnée par l'expression suivante :

$$\delta(\tau_s) = \delta_1(\tau_s) - 1 + \frac{t_{R\infty} - t_m}{t_{R\infty}} \sum_{k=2}^{\infty} \left[\alpha_k \ \delta_k \ (\tau_s) \right] + \frac{t_m}{t_{R\infty}} \frac{\tau_s}{\sqrt{2}} \qquad [3,55]$$

4°/ INFLUENCE DES CONDITIONS D'ENTREE.

Les calculs précédents supposent que l'impulsion d'entrée est une impulsion de DIRAC. On peut tenir compte d'une impulsion de variance non nulle, en supposant que cette impulsion d'entrée est enregistrée à une distance d non nulle. Les temps de rétention correspondant à l'entrée et à la sortie de la colonne s'écrivent alors respectivement :

$$t_{R\ z=d} = t_{R\infty\ z=d} \left(1 + \delta(\tau_e) \right) \qquad [3,56]$$

$$t_{R\ z=d+L} = t_{R\infty\ z=d+L} \left(1 + \delta(\tau_s) \right) \qquad [3,57]$$

Le paramètre τ_e est donné par la relation :

$$\tau_e = \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma_e} \qquad [3,58]$$

En considérant que le temps de rétention à dilution infinie est proportionnel à la distance z, donc à la variance, les expressions [3,56] et [3,57] deviennent :

$$t_{R\ z=d} = a''\,\sigma_e^2 \left(1 + \delta(\tau_e) \right) \qquad [3,59]$$

$$t_{R\ z=d+L} = a''\,\sigma_s^2 \left(1 + \delta(\tau_s) \right) \qquad [3,60]$$

a" est la constante de proportionnalité reliant $t_{R\infty}$ et σ_∞^2. Le temps de rétention correspondant à la longueur L de colonne, noté $t_{R\ col}$, est donc :

$$t_{R\ col.} = t_{R\ z=d+L} - t_{R\ z=d} \qquad [3,61]$$

$$t_{R\ col.} = a' (\sigma_s^2 - \sigma_e^2) + a'\ \sigma_s^2 .\ \delta(\tau_s) - a'\ \sigma_e^2 .\ \delta(\tau_e) \qquad [3,62]$$

Finalement :

$$t_{R\ col.} = t_{R\infty\ col.} \left\{ 1 + \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 - \sigma_e^2} \left[\delta(\tau_s) - 1 \right] + \frac{\sigma_e^2}{\sigma_s^2 - \sigma_e^2} \left[\delta(\tau_e) - 1 \right] \right\} \qquad [3,63]$$

$$\delta_{col.} = \frac{\sigma_s^2}{\sigma_s^2 - \sigma_e^2}\ \delta(\tau_s) - \frac{\sigma_e^2}{\sigma_s^2 - \sigma_e^2}\ \delta(\tau_e) \qquad [3,64]$$

Ces deux dernières expressions permettent de relier le temps de rétention et la déviation relative de ce temps de rétention aux déviations $\delta(\tau_s)$ et $\delta(\tau_e)$ calculées à la sortie et à l'entrée à l'aide des expressions analytiques présentées précédemment dans le cas d'une isotherme linéaire ou non linéaire.

III - RESULTATS.

1°/ CAS D'UNE ISOTHERME LINEAIRE.

a) Comparaison entre résultats théoriques et expérimentaux.

Les expressions [3,37], [3,38] et [3,39] permettent de calculer la quantité δ pour les trois formes d'impulsion approchées choisies, en fonction du paramètre τ_s, défini par l'équation [3,51] et du rapport $\left(\frac{t_m}{t_{R\infty}} \right)$. Il convient de remarquer que l'expression $\left(\delta - \frac{t_m}{t_{R\infty}}\ \frac{\tau_s}{\sqrt{2}} \right)$ ne dépend, dans les trois cas, que de τ_s. Il semble donc plus simple d'effectuer des comparaisons sur cette expression. Le paramètre τ_s, qui joue un rôle très important dans le modèle présenté est proportionnel au volume injecté :

$$\tau_s = \frac{I}{\sqrt{2\pi}\ \sigma_s\ Q} \qquad [3,65]$$

Tableau (3,1)

DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES

Solvant : heptadécane - Température : 25°C

Soluté	$t_{R\infty}$	t_m	I µl (gaz)	τ_s	σ_s	δ_{exp}	$-\frac{t_m}{t_{R\infty}}\frac{\tau_s}{\sqrt{2}}$	δ_{Gauss} $-\frac{t_m}{t_{R\infty}}\frac{\tau_s}{\sqrt{2}}$
Propane	47,80	19,7	354,4	0,081	5,10	- 9,02	-11,32	- 9,30
Propane	47,80	19,7	177,2	0,0432	5,10	- 4,3	- 5,57	- 5,35
Propane	47,80	19,7	80	0,0181	5,10	- 2,0	- 2,53	- 2,4
Propane	46	18,8	193	0,0328	4,41	- 3,14	- 4,09	- 4,1
Propane	46	18,8	376	0,064	4,41	- 6,22	- 8,07	- 7,6
Propyne	37,95	15,6	365	0,162	4,2	-14,00	-18,7	-16,5
Propyne	37,95	15,6	265	0,117	4,2	-11,2	-14,5	-12,7
Propyne	37,95	15,6	179	0,0796	4,2	- 7,05	- 9,35	- 9,15
Propyne	37,95	15,6	89	0,0385	4,2	- 3,88	- 5,03	- 4,75
Propylène	46,6	18,23	44,6	0,0042	4,38	- 0,64	- 0,65	- 0,65
Propylène	46,6	18,23	96,3	0,0089	4,38	- 1,21	- 1,45	- 1,25
Propylène	46,6	18,23	195,2	0,0181	4,38	- 2,7	- 3,2	- 2,40
Propylène	46,6	18,23	393,3	0,0366	4,38	- 4,65	- 5,65	- 4,65
Propylène	96	41	441	0,104	10,5	-10,5	-13,64	-11,5
Propylène	96	41	362	0,085	10,5	- 8,85	-11,42	- 9,8
Propylène	96	41	267	0,063	10,5	- 6,6	- 8,5	- 7,5
Propylène	96	41	174	0,041	10,5	- 4,66	- 5,91	- 5,05
Propylène	96	41	83	0,0195	10,5	- 1,78	- 2,37	- 2,55
Propylène	96	41	32,3	0,0076	10,5	- 1,1	- 1,33	- 1,1
Butane	136	18,8	306	0,018	12,75	- 3,12	- 3,30	- 2,40
Butane	136	18,8	153	0,0114	12,75	- 1,54	- 1,63	- 1,60
Isobutane	115,3	28,2	198,1	0,00976	12,18	- 1,00	- 1,13	- 1,2
Isobutane	115,3	28,2	397,4	0,02208	12,18	- 2,96	- 3,26	- 2,9
Isobutane	57,9	14,22	95,05	0,00354	7,8	- 0,638	- 0,68	- 0,6
Isobutane	57,9	14,22	273,4	0,01025	7,8	- 1,11	- 1,25	- 1,4
Butadiène	89,64	15	488	0,121	7,4	-12,2	-13,6	-13,05
Butadiène	89,64	15	382	0,096	7,4	- 9,95	-11,05	-10,8
Butadiène	89,64	15	300	0,0724	7,4	- 8,95	- 9,83	- 8,4

Dans tous les cas : $\sigma_e \simeq 0$

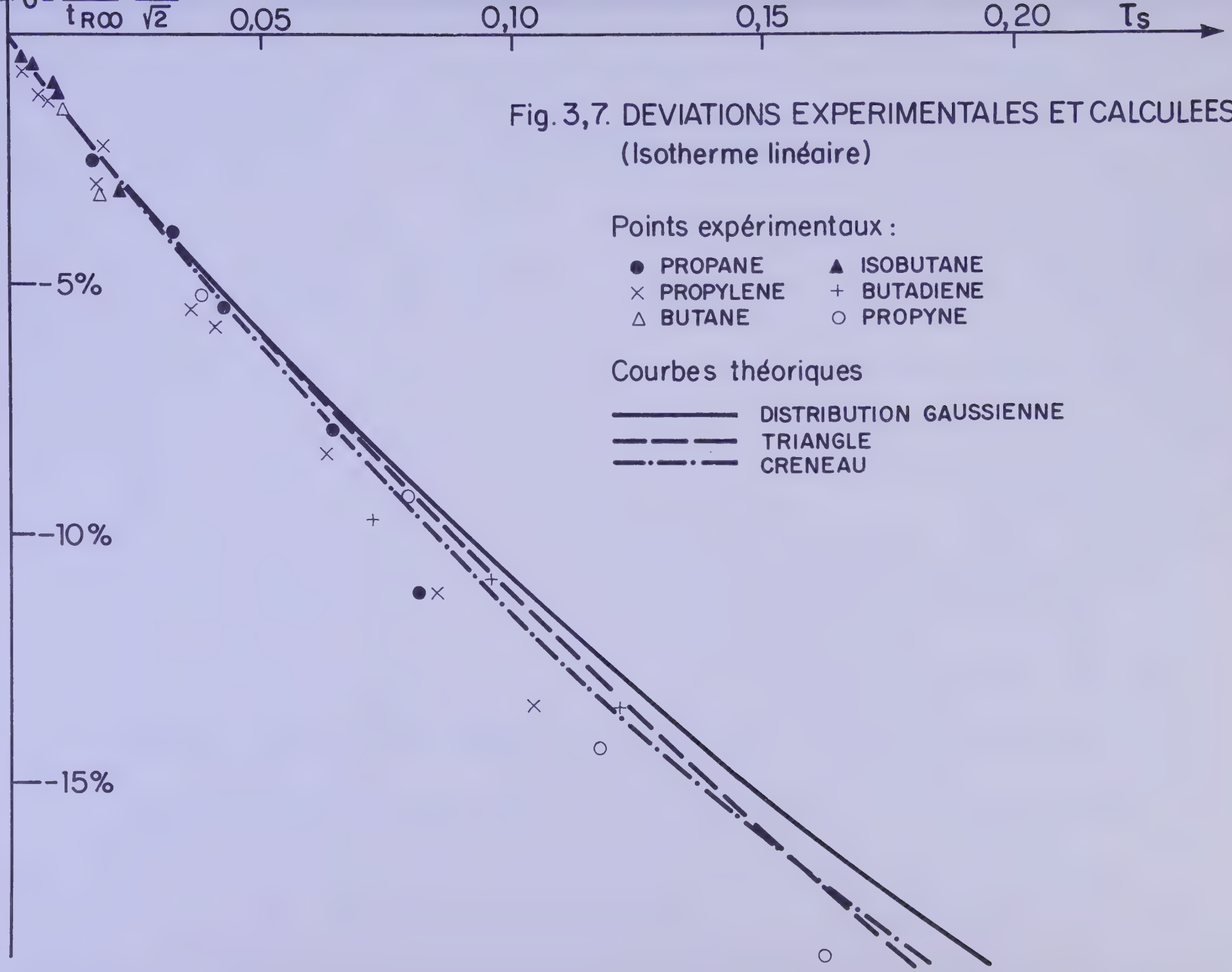


Fig. 3,7. DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES
(Isotherme linéaire)

Tableau (3,2)

COMPARAISON AVEC LE MODELE DE CONDER ET PURNELL

Soluté	τ_s	δ_{exp}	δ_{Gauss}	$\delta_{C.P.}$
Propane	0,081	- 9,02	- 7,0	-3,42
Propane	0,0432	- 4,3	- 4,08	-1,83
Propane	0,0181	- 2,0	- 1,87	-0,77
Propane	0,0328	- 3,14	- 3,15	-1,4
Propane	0,064	- 6,22	- 5,75	-2,73
Propyne	0,162	-14,00	-12,5	-6,83
Propyne	0,117	-11,2	- 9,4	-4,93
Propyne	0,0796	- 7,05	- 6,85	-3,37
Propyne	0,0385	- 3,88	- 3,60	-1,63
Propylène	0,0042	- 0,64	- 0,64	-0,177
Propylène	0,0089	- 1,21	- 1,01	-0,374
Propylène	0,0181	- 2,7	- 1,9	-0,76
Propylène	0,0366	- 4,65	- 3,65	-1,54
Propylène	0,104	-10,5	- 8,36	-3,52
Propylène	0,085	- 8,85	- 7,23	-2,88
Propylène	0,063	- 6,6	- 5,6	-2,14
Propylène	0,041	- 4,66	- 3,8	-1,39
Propylène	0,0195	- 1,78	- 1,96	-0,66
Propylène	0,0076	- 1,1	- 0,87	-0,26
Butane	0,018	- 3,12	- 2,22	-1,12
Butane	0,0114	- 1,54	- 1,51	-0,71
Isobutane	0,00976	- 1,00	- 1,07	-0,54
Isobutane	0,02208	- 2,96	- 2,66	-1,2
Isobutane	0,00354	- 0,638	- 0,558	-0,19
Isobutane	0,01025	- 1,11	- 1,26	-0,55
Butadiène	0,121	-12,2	-11,65	-6,4
Butadiène	0,096	- 9,95	- 9,7	-5,06
Butadiène	0,0724	- 8,95	- 7,52	-3,84

Il représente en fait, pour un pic de sortie symétrique et gaussien, la hauteur maximale de ce pic de sortie, c'est à dire la valeur maximale de Y' à la sortie de la colonne.

D'un point de vue expérimental, il a été montré que les quantités I, Q, t_m et $t_{R\infty}$ étaient mesurables. La variance σ_s^2 est obtenue par calcul numérique du second moment du pic de sortie, à dilution infinie. Les solutés injectés sont des gaz légers (propane, n-butane, isobutane, propylène, propyne, butadiène) et le solvant est l'heptadécane. La solubilité de tous ces gaz dans l'heptadécane est faible et leur fraction molaire en phase liquide faible devant leur fraction molaire en phase vapeur. Par ailleurs, il est montré (voir chapitre II) que les coefficients d'activité de ces gaz à dilution infinie sont, à 25°C, proches de l'unité. On peut donc considérer que le coefficient d'activité (et par conséquent le coefficient m) de ces solutés reste constant le long de la colonne, et, par voie de conséquence, que l'on est bien, d'un point de vue expérimental, dans le cas d'une isotherme linéaire.

Les conditions expérimentales et les résultats théoriques et expérimentaux sont rassemblés dans le tableau (3,1). La quantité $\left(\delta - \frac{t_m}{t_{R\infty}} \frac{\tau_s}{\sqrt{2}}\right)$, calculée à l'aide du modèle présenté a été portée pour chacune des trois impulsions étudiées, et la quantité $\left(\delta \exp - \frac{t_m}{t_{R\infty}} \frac{\tau_s}{\sqrt{2}}\right)$, mesurée expérimentalement, ont été portées sur la figure (3,7). La comparaison entre ces valeurs montre que la forme théorique choisie pour l'impulsion ne joue pas un rôle important, et que l'accord est très satisfaisant.

b) Comparaison avec le modèle de CONDER et PURNELL.

Le modèle à concentration finie de CONDER et PURNELL (7) repose sur des équations de base analogues à celles présentées au chapitre I, en considérant que l'équilibre est instantané. Ce modèle tient compte de la non idéalité en phase vapeur et de la variation de la pression le long de la colonne, et permet de calculer le temps de rétention d'un créneau de concentration constante. Si y_o est la fraction molaire du soluté à la sortie de la colonne (hauteur du créneau), la déviation relative notée δ_{CP} s'écrit :

$$\delta_{C.P.} = - y_o \frac{t_{R\infty} - t_m}{t_{R\infty}} \qquad [3,66]$$

L'expression donnée par CONDER et PURNELL a été simplifiée car, pour les systèmes étudiés expérimentalement dans ce travail, la perte de charge est toujours très faible et l'imperfection de la phase vapeur est négligeable.

par $\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}$ y_o, qui représente le niveau de concentration du créneau, est donné , dans notre étude (voir figure (3,4)).

Dans le tableau (3,2), les valeurs calculées par l'expression [3,66] sont comparées aux valeurs expérimentales de la déviation δ. Il apparaît que le modèle de CONDER et PURNELL donne des valeurs nettement trop faibles. En fait l'hypothèse d'un créneau de niveau de concentration constant, compatible avec l'hypothèse de l'équilibre instantané semble très éloignée des conditions réelles de déplacement de l'impulsion.

2°/ CAS D'UNE ISOTHERME NON LINEAIRE.

a) Choix des systèmes.

Dans le cas de l'isotherme non linéaire, la prédiction de la déviation du temps de rétention requiert la connaissance de l'isotherme, et en particulier des coefficients α_k du développement de m. Les mesures de coefficients d'activité et de coefficients d'équilibre, sur tout l'intervalle de concentration, sont peu nombreuses en ce qui concerne les systèmes linéaires constitués d'un soluté léger et d'un solvant à très faible tension de vapeur. Ce sont ces mesures qui ont dicté le choix des trois systèmes retenus (58) :

- Dioxyde de soufre-tributylphosphate,
- benzène-diméthylsulfoxyde,
- hexane-nitrobenzène.

Pour le premier système, les coefficients α_k ont été obtenus à partir de la constante d'équilibre (84) et pour les deux autres à partir de coefficients d'activité présentés dans la littérature (53), (68).

b) Mesure des variances σ_e^2 et σ_s^2.

Pour les solutés liquides à 25°C, la variance σ_e^2 est généralement assez importante. Cette variance est obtenue par calcul numérique du second moment du pic d'entrée. En revanche, pour rester en accord avec l'hypothèse de calcul faite sur les variances (équation [3,19]), la variance σ_s^2 de sortie

est obtenue à partir de l'équation :

$$\sigma_s^2 - \sigma_e^2 = \sigma_{s\infty}^2 - \sigma_{e\infty}^2 \qquad [3,67]$$

$\sigma_{s\infty}$ et $\sigma_{e\infty}$ sont les variances mesurées pour une injection très faible, assimilée à la dilution infinie.

c) Résultats.

Les mesures des déviations ont été effectuées pour les trois systèmes sur diverses colonnes. L'ensemble des paramètres expérimentaux et des résultats est porté dans le tableau (3,3). Les figures (3,8) à (3,13) permettent de comparer les déviations expérimentales (notées •), aux déviations calculées à partir des équations du modèle théorique et représentées par des courbes en trait continu.

L'accord est particulièrement satisfaisant dans le cas où le soluté est gazeux (dioxyde de soufre). Il faut noter que dans ce cas, l'impulsion d'entrée a une variance négligeable.

Pour les solutés liquides, le pic d'entrée a une variance importante, et la dissymétrie du pic, à l'entrée ou à la sortie, s'accentue quand la quantité injectée augmente. Les conditions expérimentales défavorables, (le modèle proposé suppose que l'impulsion est symétrique), peuvent expliquer les différences existant entre certains points expérimentaux et théoriques. D'autre part, il convient de souligner que l'erreur expérimentale affectant la déviation δ peut aussi être importante, du fait même que cette quantité est faible et obtenue par différence de deux temps de rétention assez voisins.

Dans l'ensemble, pourtant, l'accord entre résultats théoriques et expérimentaux reste satisfaisant.

IV - CONCLUSION.

La méthode exposée dans ce chapitre présente un double intéret.

- D'un point de vue théorique, elle conduit au calcul direct du premier moment de la courbe d'impulsion sans que la résolution complète du système

non linéaire d'équations aux dérivées partielles soit nécessaire. Elle peut constituer, d'une manière plus générale une approche intéressante de tous les problèmes faisant intervenir une non linéarité.

- D'un point de vue pratique, l'étude précédente permet de calculer le temps de rétention à dilution infinie à partir de la mesure du temps de rétention obtenu pour une injection importante. Elle permet donc d'accroître la précision relative d'une part aux temps de rétention utilisés en chromatographie analytique, d'autre part aux grandeurs thermodynamiques mesurées par chromatographie gaz-liquide.

Il faut enfin souligner qu'une extension de la méthode chromatographique peut être envisagée. Il semble possible en effet de prédire l'isotherme à partir des mesures expérimentales de la déviation du temps de rétention. Si cette prédiction s'avère difficile en raison des faibles fractions molaires vapeur ou liquide obtenues dans la colonne, en revanche la pente à l'origine de cette isotherme peut être obtenue plus facilement. Le calcul théorique de cette pente est donné en annexe D.

Tableau (3,3)

Colonne 1 : BENZENE - DIMETHYLSULFOXYDE

$\bar{P}$ = 1,17 atm

$t_{R\infty}$ = 310 s

t_m = 7,8 s

$\sigma_{s\infty}^2 - \sigma_{e\infty}^2 = 293\ s^2$

I µl (liquide)	τ_e	τ_s	σ_e	δ_{exp} %	δ_{cal} %
1	0,00502	0,00417	23,2	1	1,65
2,5	0,0105	0,00895	28,5	3,9	3,6
3,4	0,0125	0,0112	32,6	6	4,6
4,4	0,0150	0,0135	36,8	6,1	5,4

Colonne 2 : BENZENE - DIMETHYLSULFOXYDE

$\bar{P}$ = 1,17 atm

$t_{R\infty}$ = 672 s

t_m = 33,7 s

$\sigma_{s\infty}^2 - \sigma_{e\infty}^2 = 330\ s^2$

I µl (liquide)	τ_e	τ_s	σ_e	δ_{exp} %	δ_{cal} %
1,4	0,01104	0,00625	27,9	3	3,2
3,5	0,0207	0,0148	37,4	7	6,5
5,4	0,0278	0,0196	44,2	9,0	8,7
8,4	0,0352	0,0273	54,4	13	11,3

Colonne 3 : BENZENE - DIMETHYLSULFOXYDE

$\bar{P}$ = 1,10 atm

$t_{R\infty}$ = 530 s

t_m = 21,2 s

$\sigma_{s\infty}^2 - \sigma_{e\infty}^2 = 800\ s^2$

I µl (liquide)	τ_e	τ_s	σ_e	δ_{exp} %	δ_{cal} %
9,1	0,0306	0,027	46,4	11	10,3
2,85	0,0121	0,0103	42,3	5,8	4,3
7,4	0,0257	0,0225	52,0	10,7	8,8
5,1	0,0191	0,0165	48,0	5,5	6,6
3,4	0,0139	0,0117	44,0	5	4,9
2,6	0,0124	0,0098	37,9	1,6	1,25

Colonne 4 : HEXANE - NITROBENZENE

$\bar{P}$ = 1 atm

$t_{R\infty}$ = 506 s

t_m = 110,8 s

$\sigma_{s\infty}^2 - \sigma_{e\infty}^2 = 220\ s^2$

I µl (liquide)	τ_e	τ_s	σ_e	δ_{exp} %	δ_{cal} %
6,5	0,1355	0,121	32	15,7	14,7
5,5	0,11	0,1005	33	12,7	12,2
3,3	0,089	0,0762	24,10	9,3	8,8
4,4	0,017	0,100	24,8	12,9	11,7
2,3	0,0814	0,0625	17,8	6,9	7,1
1,5	0,043	0,0368	23	3,2	4,1

Colonne 5 : HEXANE - NITROBENZENE

$\bar{P}$ = 1,13 atm

$t_{R\infty}$ = 95,2 s

t_m = 21 s

$\sigma^2_{s\infty} - \sigma^2_{e\infty} = 30\ s^2$

I µl (liquide)	τ_e	τ_s	σ_e	δexp %	δcal %
1,3	0,0398	0,03	8,3	5,7	5
1,1	0,0311	0,0216	9	4,5	4,4
4,1	0,0950	0,0864	10,2	12,5	12,4
5,35	0,0980	0,0905	14	15,5	12,7
3,1	0,0795	0,0692	9,9	10,6	10,3
1,55	0,0564	0,0438	7	7,2	6,9
2,2	0,0713	0,0587	7,9	9,0	8,8

Colonne 6 : DIOXYDE DE SOUFRE - TRIBUTYLPHOSPHATE

$\bar{P}$ = 1 atm

$t_{R\infty}$ = 116 s

t_m = 23,6 s

$\sigma^2_{s\infty} - \sigma^2_{e\infty} = 9,1\ s^2$ $\qquad \sigma_e = o$

I µl (gaz)	τ_s	δ exp %	δ cal %
12,1	0,0032	- 1,72	- 1,7
30,5	0,0070	- 3,1	- 3,4
64	0,015	- 5	- 6,5
127	0,025	- 10,5	- 9,9
252	0,050	- 15,2	- 15,3

Fig. 3,8. DEVIATIONS EXPERIMENTALES
ET CALCULEES. Isotherme non linéaire

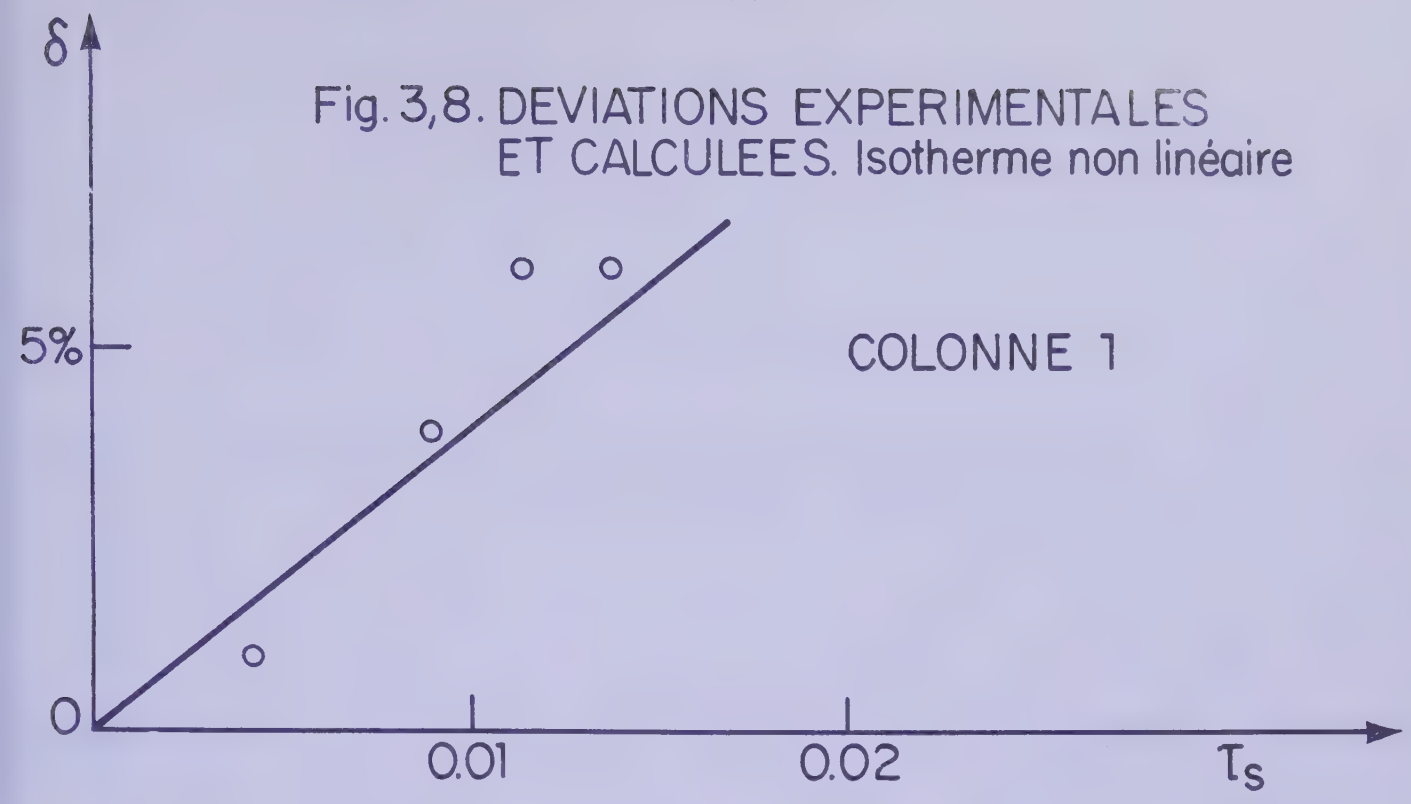


Fig.3,9.

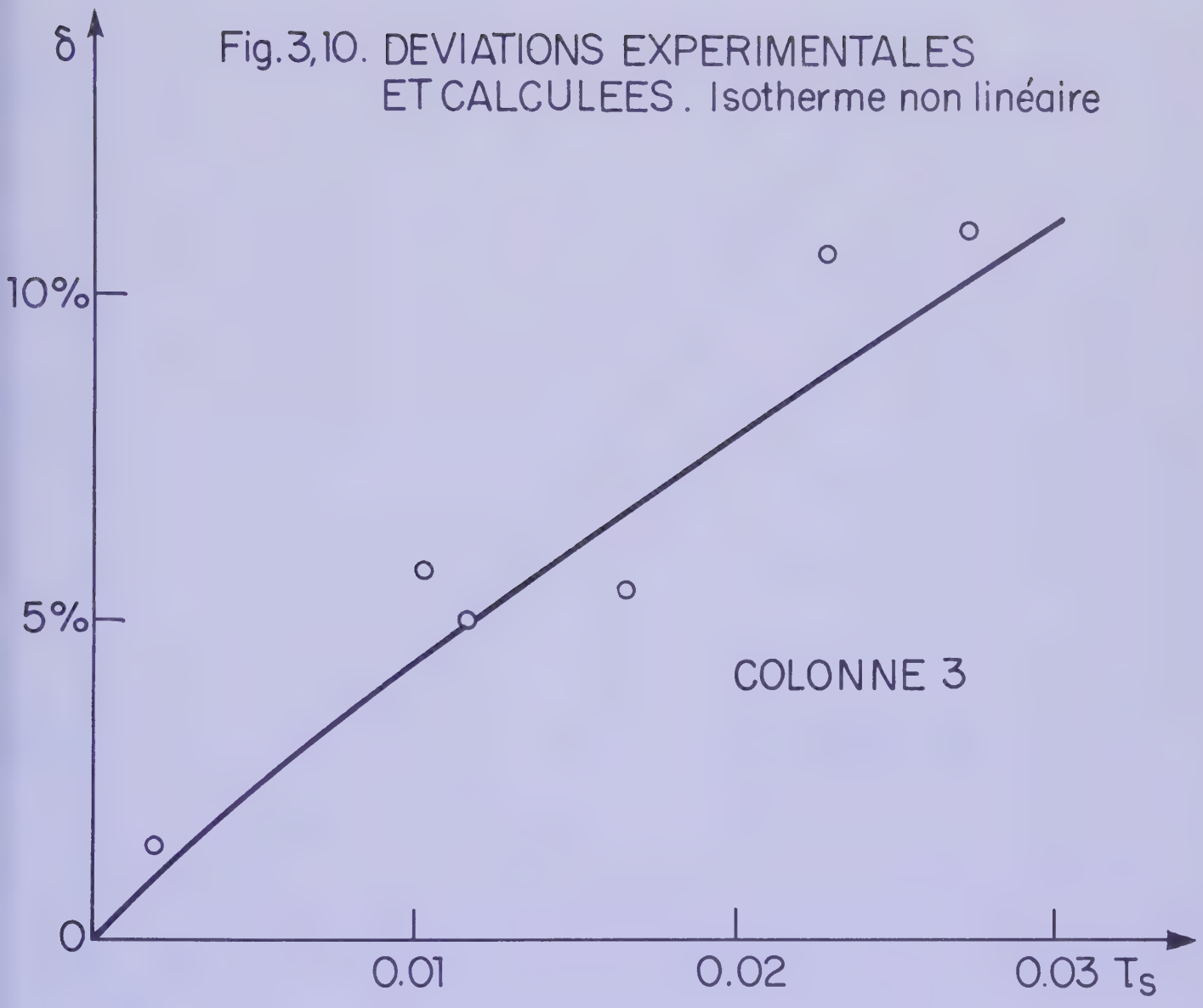


Fig.3,10. DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES. Isotherme non linéaire

Fig. 3,11. DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES. Isotherme non linéaire

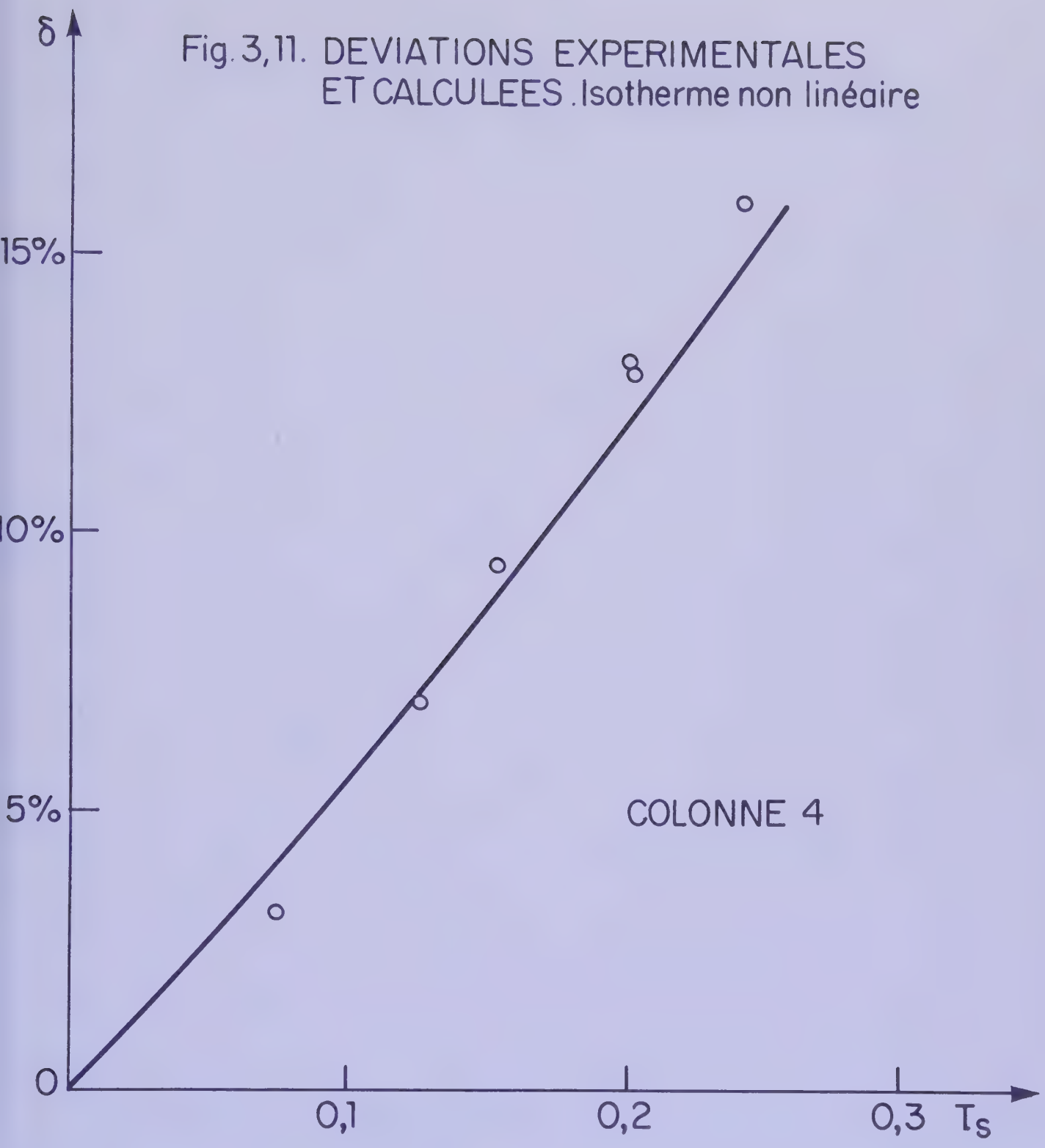
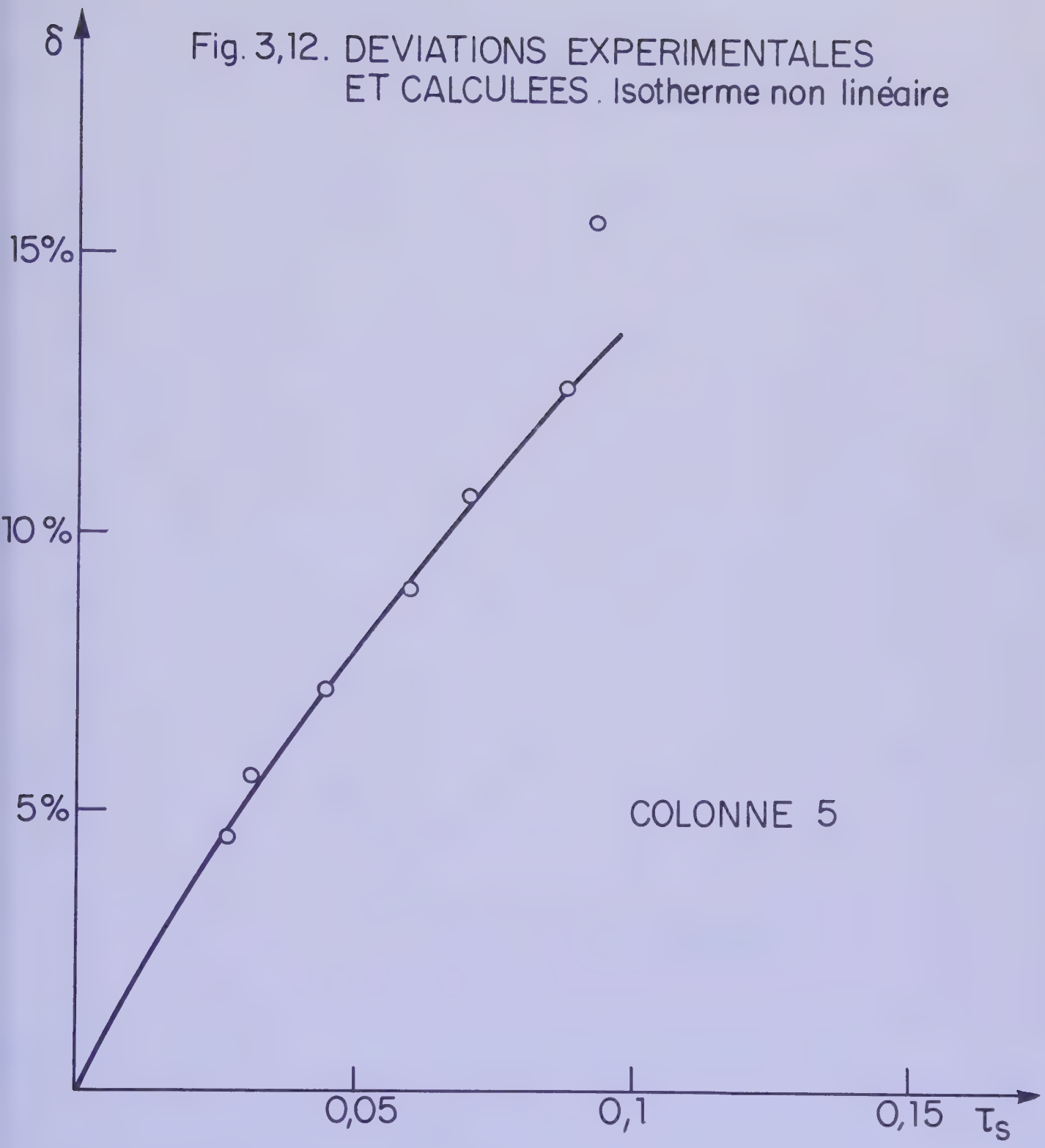


Fig. 3,12. DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES. Isotherme non linéaire



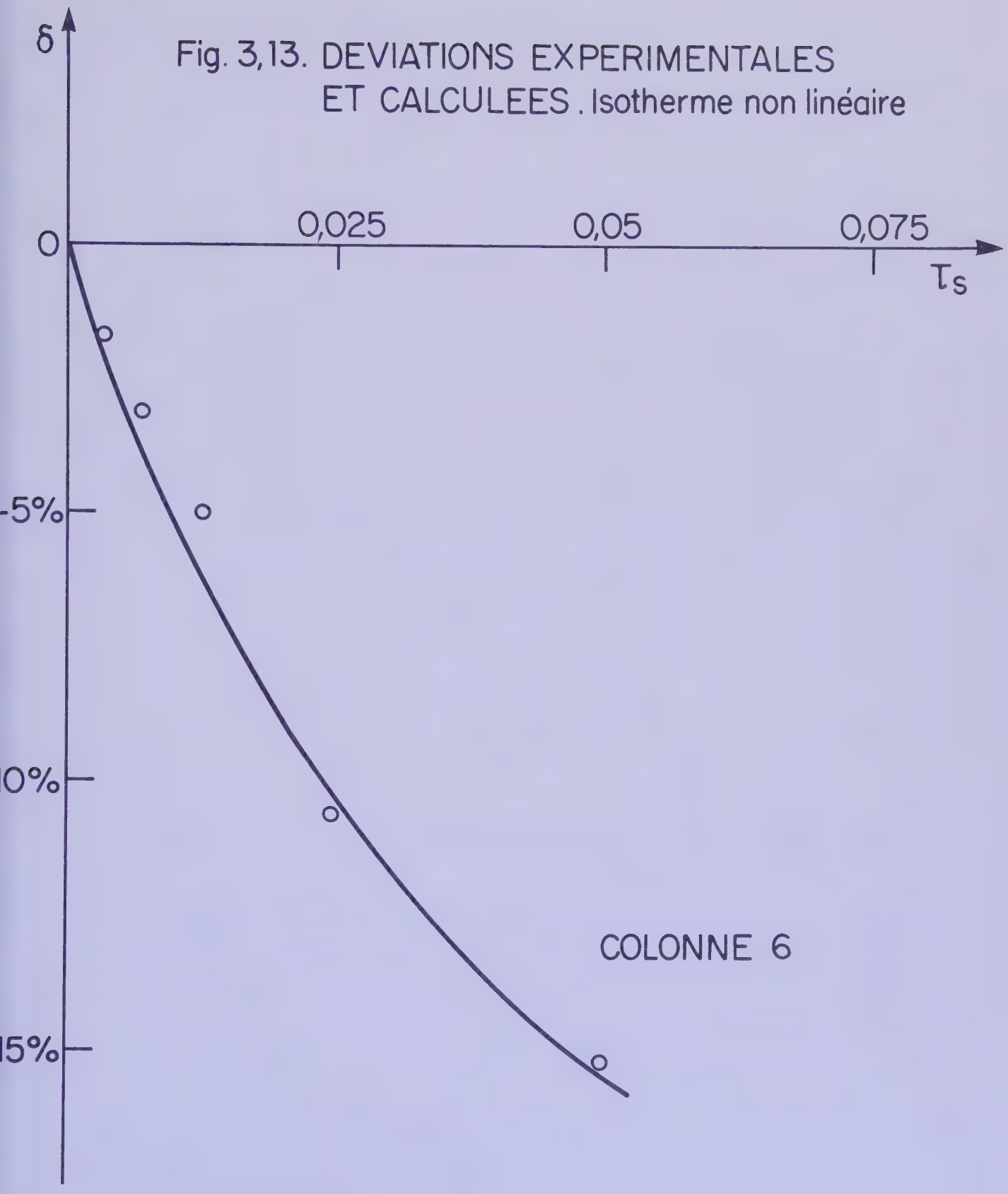


Fig. 3,13. DEVIATIONS EXPERIMENTALES ET CALCULEES . Isotherme non linéaire

C H A P I T R E IV

C H A P I T R E IV

CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE ET NON LINEAIRE : PREDICTION DE L'IMPULSION

I - INTRODUCTION.

1°/ BUT DE L'ETUDE.

2°/ RESULTATS ANTERIEURS.

3°/ PLAN DU TRAVAIL.

II - CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE.

1°/ EQUATIONS AUX DERIVEES PARTIELLES PORTANT SUR LE SOLUTE EN PHASE VAPEUR.

2°/ SOLUTION EXACTE ; EQUIVALENCE AVEC LE MODELE DE GIDDINGS.

a) Rappel du modèle stochastique de GIDDINGS.
b) Equivalence du modèle stochastique et du modèle différentiel linéaire.

3°/ METHODES EMPIRIQUES FONDEES SUR L'OBTENTION DES MOMENTS.

a) Calcul des moments.
b) Représentation de l'impulsion par un triangle.
c) Représentation par un développement de GRAM-CHARLIER.

4°/ RESULTATS.

5°/ INFLUENCE DES CONDITIONS D'ENTREE.

III - CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : THEORIES SUPPOSANT L'EQUILIBRE INSTANTANE.

1°/ ETUDE DES CARACTERISTIQUES.

2°/ ETUDE DES DISCONTINUITES ; NOTION DE CHOC.

3°/ RESULTATS.

4°/ CONCLUSION.

IV - CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : HYPOTHESE DE L'EQUILIBRE NON INSTANTANE.

1°/ METHODE DES MOMENTS.

2°/ EQUATIONS AUX DERIVEES PARTIELLES PORTANT SUR LE SOLUTE EN PHASE VAPEUR.

3°/ PREMIERE METHODE DE RESOLUTION SIMPLIFIEE.

a) Calcul de l'impulsion.
b) Résultats.

4°/ SECONDE METHODE DE RESOLUTION SIMPLIFIEE.

a) Principe de résolution.
b) Résolution de l'équation tronquée au second degré.
c) Résultats.

V - DISCUSSION DES MODELES ET DES RESULTATS.

1°/ DISCUSSION DES RESULTATS.

2°/ DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS.

3°/ CONCLUSION.

C H A P I T R E IV

I - INTRODUCTION.

1°/ BUT DE L'ETUDE.

La connaissance du temps de rétention telle qu'elle a été proposée dans les deux chapitres précédents, ne fournit qu'une information partielle sur la progression d'une impulsion le long d'une colonne chromatographique. Pour décrire complètement le processus chromatographique, il est nécessaire de connaître la forme de l'impulsion tout le long de la colonne, c'est-à-dire de trouver la solution du système d'équations aux dérivées partielles, présenté au chapitre premier, satisfaisant à des conditions initiales particulières fixées par l'expérience.

Ce problème reste primordial, en chromatographie analytique, où l'on cherche à connaître les conditions de séparation de deux ou plusieurs impulsions. Dans le cadre de cette étude de détermination des grandeurs thermodynamiques à partir du temps de rétention, il n'apparaît que dans la mesure où la méthode de calcul du temps de rétention proposée précédemment nécessite une connaissance de l'impulsion sinon exacte, du moins approchée. Les distributions du type créneau, triangle ou de type gaussien adoptées dans le chapitre précédent ne constituent qu'une approximation, l'impulsion n'ayant jamais une forme rigoureusement symétrique même à très grande dilution.

C'est dans le but essentiel de connaître le degré de cette approximation ainsi introduite, qu'une étude complète de l'impulsion est proposée dans ce chapitre.

2°/ RESULTATS ANTERIEURS.

D'un point de vue expérimental, de nombreuses études ont permis de dégager les différents facteurs qui régissent directement la dissymétrie du pic de sortie. Il convient tout d'abord de rappeler que, même dans le cas d'injections très faibles, l'impulsion n'est jamais parfaitement symétrique. La dissymétrie s'accentue quand la taille de l'échantillon augmente, pour une isotherme linéaire (voir figure (3,2)) et surtout pour une isotherme non linéaire.

LITTLEWOOD (60) montre que le front du pic peut se situer en tête ou en fin de ce pic selon la concavité de l'isotherme. La figure (4,1) rassemble les différents résultats qualitatifs concernant la forme de l'impulsion lorsque la taille de l'échantillon varie.

D'un point de vue théorique, la prédiction de l'impulsion requiert la résolution complète du système d'équations de base régissant le processus chromatographique et la complexité du problème dépend essentiellement de la nature et du nombre des hypothèses faites dans l'établissement de ces équations. De nouveau, une distinction est nécessaire entre chromatographie linéaire et non linéaire.

En chromatographie linéaire, seul un modèle faisant appel à une vitesse de transfert finie peut conduire à une solution satisfaisante. En effet, l'hypothèse de l'équilibre instantané revient dans ce cas à admettre que l'impulsion se déplace sans déformation, en particulier sans élargissement, ce qui est physiquement peu réaliste. Les modèles les plus complets ont été présentés par GIDDINGS (25), (26), (27) dans sa théorie stochastique et LAPIDUS et AMUNDSON (2), (3), (56), qui prennent en compte les effets de diffusion axiale et de forme de l'impulsion à l'entrée de la colonne. Ces modèles, essentiellement la théorie de GIDDINGS, sont développés dans la suite de cette étude.

En chromatographie non linéaire, les problèmes sont nettement plus complexes et les études peu nombreuses. Il faut néanmoins citer les travaux effectués par GUIOCHON (35), (36) et TONDEUR (96), (97) qui, pour résoudre le système d'équations de base non linéaire utilisent la méthode des caractéristiques. Ces auteurs font l'hypothèse de l'équilibre instantané. Cependant, leurs modèles permettent d'analyser de façon satisfaisante l'influence de la taille de l'échantillon sur la forme de l'impulsion. Ces études sont présentées et complétées dans ce chapitre.

3°/ PLAN DU TRAVAIL.

Le travail effectué repose en grande partie sur la résolution en Y', X et q du système d'équations de base présentées au chapitre I. En fait, d'un point de vue pratique, seule la quantité Y' est intéressante. Le calcul de X, (qui nécessite par ailleurs de tenir compte de la variable n) et de q n'est donc pas effectué dans ce chapitre.

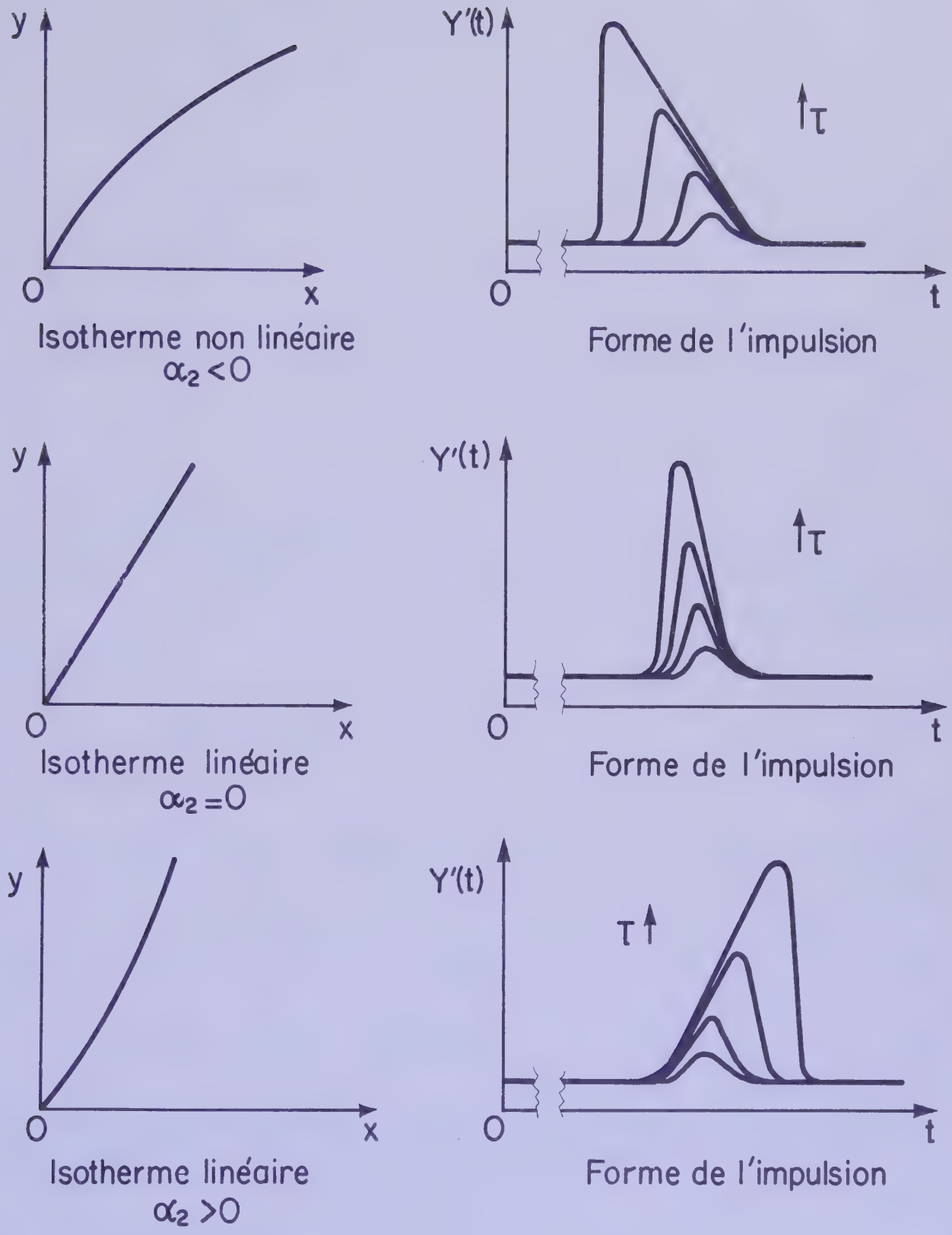


Fig. 4,1. ETUDE QUALITATIVE DE L'IMPULSION

En chromatographie linéaire, cette résolution est possible et il apparaît que cette solution est identique à celle proposée par GIDDINGS, lorsque le pic d'entrée est assimilé à une distribution de DIRAC. Une seconde méthode empirique est proposée. Elle repose sur le calcul des premiers moments de l'impulsion et présente l'avantage de ne faire intervenir que des fonctions simples linéaires ou gaussiennes.

En chromatographie non linéaire, la résolution analytique du système ne semble possible que dans la mesure où l'hypothèse de l'équilibre instantané est faite au préalable. La méthode exposée ci-dessous, reposant sur l'étude des caractéristiques, est alors particulièrement adaptée au problème. Dans le cas contraire, il s'avère nécessaire d'effectuer certaines simplifications au cours du calcul. Deux méthodes de résolution, approximatives, sont présentées et discutées au cours de ce travail.

II - CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE.

1°/ EQUATIONS AUX DERIVEES PARTIELLES PORTANT SUR LE SOLUTE EN PHASE VAPEUR.

Dans le cas de la chromatographie linéaire, le système d'équations de base s'écrit :

$$q_o \frac{\partial Y'}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y'}{\partial t} + Ka \left(\frac{Y'}{m} - X \right) = o \qquad [4,1]$$

$$\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{\partial X}{\partial t} - Ka \left(\frac{Y'}{m} - X \right) = o \qquad [4,2]$$

Ce système est caractérisé par ses valeurs propres ν_i (3), solutions de l'équation :

$$\text{déterminant} \left| A - \nu_i B \right| = o \qquad [4,3]$$

A et B sont les matrices dont les éléments sont des coefficients dans chaque équation de $\frac{\partial Y'}{\partial z}$ et $\frac{\partial X}{\partial z}$, $\frac{\partial Y'}{\partial t}$ et $\frac{\partial X}{\partial t}$ respectivement :

$$A = \begin{vmatrix} q_o & 0 \\ 0 & 0 \end{vmatrix} \qquad B = \begin{vmatrix} \frac{\varepsilon H}{v_g} & 0 \\ 0 & \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \end{vmatrix} \qquad [4,4]$$

Les valeurs propres sont alors :

$$\nu_1 = 0 \qquad \nu_2 = \frac{\varepsilon H}{v_g \cdot q_o} \qquad [4,5]$$

Le système, de type hyperbolique, peut être mis sous forme canonique en utilisant les nouveaux opérateurs suivants :

$$\left.\begin{array}{l} \frac{\partial}{\partial t} + \nu_1 \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial t} + \nu_2 \frac{\partial}{\partial z} \end{array}\right\} \qquad [4,6]$$

Dans ce cas particulier, ceci revient à utiliser comme variables :

$$z \text{ et } t_s = t - t_m = t - \frac{z}{u_o} \qquad [4,7]$$

u_o est la vitesse linéaire du gaz porteur définie par la relation :

$$u_o = \frac{q_o \cdot v_g}{\varepsilon H} \qquad [4,8]$$

En éliminant X entre les deux équations [4,1] et [4,2], et en introduisant la variable t_s, on obtient l'équation du second ordre portant sur la quantité $Y'(z, t_s)$:

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z \, \partial t_s} + \frac{Ka \cdot v_s}{\varepsilon(1-H)} \frac{\partial Y'}{\partial z} + \frac{Ka}{m_\infty \cdot q_o} \frac{\partial Y'}{\partial t_s} = o \qquad [4,9]$$

Il convient de rappeler que les différentes constantes figurant dans cette équation peuvent être exprimées en fonction de paramètres directement accessibles à l'expérience. En effet, à dilution infinie, le temps de rétention, le temps mort et la variance sont donnés par les relations :

$$t_{R\infty} = \left[\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon (1-H)}{m_\infty \cdot v_s} \right] \frac{L}{q_o} \qquad [4,10]$$

$$t_m = \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{L}{q_o} \qquad [4,11]$$

$$\sigma_\infty^2 = \frac{2\, \varepsilon^2\, (1-H)^2}{m_\infty \cdot K_a \cdot v_s^2} \frac{L}{q_o} \qquad [4,12]$$

L'équation peut donc s'écrire également :

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t_s} + 2 \frac{\left(t_{R\infty} - t_m\right)^2}{\sigma_\infty^2 \cdot t_m} \frac{1}{u_o} \frac{\partial Y'}{\partial t_s} + 2 \frac{t_{R\infty} - t_m}{\sigma_\infty^2} \frac{\partial Y'}{\partial z} = o \qquad [4,13]$$

2°/ SOLUTION EXACTE ; EQUIVALENCE AVEC LE MODELE DE GIDDINGS.

a) Rappel du modèle stochastique de GIDDINGS.

Le modèle stochastique de GIDDINGS (25), (26), (27), suppose qu'il existe deux constantes k_a et k_d qui représentent la probabilité par unité de temps qu'une molécule, respectivement s'absorbe ou se désorbe à l'interface gaz-liquide. La vitesse u_o du gaz porteur est constante le long de la colonne de longueur L.

Une molécule passe donc un temps moyen t_m égal au rapport (L/u_o) en phase mobile. Pendant ce temps une molécule s'absorbe un nombre donné de fois. La probabilité que ce nombre soit r est donnée par une distribution de POISSON :

$$\psi_r = \frac{\left(k_a\, t_m\right)^r}{r!} \exp\left(-k_a\, t_m\right) \qquad [4,14]$$

Chaque absorption est suivie d'une désorption. La probabilité que la $r^{ème}$ désorption se produise entre le temps t_s et le temps $(t_s + dt_s)$ est égale à la probabilité que (r-1) désorption aient lieu pendant le temps t_s, multipliée par la probabilité que la $r^{ème}$ désorption ait lieu pendant le temps dt_s. Cette probabilité est :

$$d\mathcal{P}_r = \frac{\left(k_d\, t_s\right)^{r-1}}{(r-1)!} \exp\left(-k_d\, t_s\right) \cdot k_d\, dt_s \qquad [4,15]$$

La probabilité que r adsorptions et r désorptions aient lieu est alors :

$$d\mathcal{P} = \sum_{r=1}^{\infty} \psi_r \, d\mathcal{P}_r \qquad [4,16]$$

$$d\mathcal{P} = \exp\left(-k_d t_s - k_a t_m\right)\left(\frac{k_d k_a t_m}{t_s}\right)^{1/2} x$$

$$x \sum_{r'=o}^{\infty} \frac{\left(k_a k_d t_m t_s\right)^{\frac{2r'+1}{2}}}{r'\,!(r'+1)!}\, dt_s \qquad [4,17]$$

La quantité $\frac{d\mathcal{P}}{dt_s}$ représente la distribution des molécules à la sortie de la colonne. Elle représente donc, au facteur de normation près $[Y']_o$, la fraction molaire Y, égale dans ce cas à Y'.

$$Y' = [Y']_o \cdot \frac{d\mathcal{P}}{dt_s} = \frac{I}{Q} \frac{d\mathcal{P}}{dt_s} \qquad [4,18]$$

Il faut en toute rigueur tenir compte de la probabilité ψ_o qu'aucune molécule ne s'absorbe :

$$\psi_o = [Y']_o \exp\left(-k_a t_m\right) . \delta(t_s) \qquad [4,19]$$

La quantité Y' s'écrit donc :

$$Y' = [Y']_o \left\{ \exp\left(-k_a t_m - k_d t_s\right) \sum_{r'=o}^{\infty} \frac{\left(k_a k_d t_m\right)^{r'+1} t_s^{\,r'}}{r'\,!\,(r'+1)!} + \right.$$

$$\left. + \exp\left(-k_a t_m\right) . \delta(t_s) \right\} \qquad [4,20]$$

Si l'on pose :

$$\Omega = 2\left(k_a k_d t_m t_s\right)^{1/2}$$

La quantité Y' se met sous la forme :

$$Y' = [Y']_o \left\{ \frac{\Omega}{2t_s} I_1(\Omega) \exp\left(- k_a t_m - k_d t_s\right) + \exp\left(-k_a t_m\right) \delta\left(t_s\right) \right\} \quad [4,21]$$

$I_1(\Omega)$ est la fonction de BESSEL d'ordre 1, d'argument imaginaire.

b) Equivalence du modèle stochastique et du modèle différentiel linéaire.

Le long de la colonne, le temps mort t_m est une fonction de z.

$$t_m = \frac{z}{u_o}$$

L'expression [4,20] permet de calculer les dérivées partielles suivantes :

$$\frac{\partial Y'}{\partial z} = \frac{1}{u_o} \frac{\partial Y'}{\partial t_m} \quad [4,22]$$

$$\frac{\partial Y'}{\partial z} = - \frac{k_a}{u_o} \left(Y' - \psi_o\right) + \frac{1}{u_o} \exp\left(-k_a t_m - k_d t_s \right) x$$

$$x \sum_{r'=o}^{\infty} \frac{\left(k_a k_d\right)^{r'+1} \left(t_m t_s\right)^{r'}}{(r'!)^2} \quad [4,23]$$

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z \, \partial t_s} = - \frac{k_a}{u_o} \frac{\partial Y'}{\partial t_s} + \frac{1}{u_o} \exp\left(- k_a t_m - k_d t_s\right) \sum_{r'=1}^{\infty} \frac{\left(k_a k_d\right)^{r'+1} \left(t_m t_s\right)^{r'}}{(r'-1)!\, r'!}$$

$$- \frac{k_d}{u_o} \exp\left(- k_a t_m - k_d t_s \right) \sum_{r'=o}^{\infty} \frac{\left(k_a k_d\right)^{r'+1} \left(t_m t_s\right)^{r'}}{(r'!)^2} \quad [4,24]$$

Le deuxième terme de l'expression de $\frac{\partial^2 Y'}{\partial t_z \, \partial t_s}$ s'écrit :

$$\frac{k_a\, k_d}{u_o}\ \exp\left(-k_a t_m - k_d t_s\right) \sum_{r''=o}^{\infty} \frac{t_m^{(r''+1)}\ t_s^{r''}\ \left(k_a\, k_d\right)^{(r''+1)}}{r''\ !\ (r''+1)\ !}$$

ou bien encore : $\frac{k_a\, k_d}{u_o}\ \left(Y' - \psi_o\right)$

En utilisant l'équation [4,23], le troisième terme de l'expression de $\frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t_s}$ s'écrit :

$$-k_d\ \frac{\partial Y'}{\partial z} - \frac{k_a\, k_d}{u_o}\left(Y' - \psi_o\right)$$

Finalement, l'équation [4,24] s'écrit :

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z\ \partial t_s} + \frac{k_a}{u_o}\ \frac{\partial Y'}{\partial t_s} + k_d\ \frac{\partial Y'}{\partial z} = o \qquad [4,25]$$

Cette équation doit être rapprochée de l'équation [4,9]. On constate que ces deux équations sont identiques en posant :

$$k_a = Ka\ \frac{v_g}{\varepsilon H} = 2\ \frac{\left(t_{R\infty} - t_m\right)^2}{t_m\ \sigma_\infty^2} \qquad [4,26]$$

$$k_d = m_\infty\ .\ Ka\ \frac{v_s}{\varepsilon(1-H)} = 2\ \frac{t_{R\infty} - t_m}{\sigma_\infty^2} \qquad [4,27]$$

Il y a donc équivalence complète entre le modèle stochastique et le modèle différentiel linéaire présenté dans ce travail. L'impulsion $Y'(z, t_s)$ est donnée par les équations [4,20] et [4,21]. La solution $\frac{d\mathcal{P}}{dt_s}$ de l'équation aux dérivées partielles linéaire est notée Λ_1 dans ce qui suit.

Il convient de remarquer que cette impulsion n'a pas un profil symétrique. GIDDINGS (27) montre que pour les grandes valeurs du paramètre sans dimension Ω, la distribution $\frac{d\mathcal{P}}{dt_s}$ est équivalente à une distribution gaussienne.

3°/ METHODES EMPIRIQUES FONDEES SUR L'OBTENTION DES MOMENTS.

Bien que la solution exacte du système linéaire soit connue, il est intéressant de chercher à caractériser l'impulsion par un nombre fini (et aussi faible que possible) de paramètres, en particulier (à la suite des études faites dans les chapitres précédents) par les moments.

a) Calcul des moments.

Lorsqu'on prend la transformée de l'équation [4,9] , on obtient l'équation suivante :

$$\frac{d\bar{Y}'}{dz} + \pi' \bar{Y}' = o \qquad [4,28]$$

avec : $$\pi' = \frac{p}{q_o} \left[\frac{\xi H}{v_g} + \frac{1}{m_\infty} \left(\frac{Ka \cdot \varepsilon(1-H)}{Ka \cdot v_s + \varepsilon(1-H)\, p} \right) \right] \qquad [4,29]$$

Les moments $\left[Y'\right]_n$ de l'impulsion peuvent être calculés à partir de l'équation [4,29] . Il suffit de dériver successivement par rapport à p, et de poser p = o. On obtient alors :

$$\frac{d\left(\left[\bar{Y}'\right]_n\right)}{dz} = (-1)^n \left(\frac{d^n (\pi' \bar{Y}')}{dp^n} \right)_{p=o} \qquad [4,30]$$

$$\frac{d\left(\left[Y'\right]_n\right)}{dz} = \sum_{k=1}^{n} \left(\frac{d^k \pi'}{dp^k} \right)_{p=o} \left[Y'\right]_{n-k} (-1)^{n-k} \binom{k}{n} \qquad [4,31]$$

Les moments centrés de la courbe d'impulsion sont définis par la relation suivante :

$$\langle Y' \rangle_n = \int_o^\infty \left(t - t_R \right)^n Y'(z, t)\, dt \qquad [4,32]$$

Ils peuvent être obtenus à partir des moments non centrés $\left[Y'\right]_n$ en développant le terme $\left(t - t_R \right)^n$ dans l'intégrale. On obtient ainsi les résultats suivants :

$$
\left.
\begin{aligned}
\langle Y' \rangle_o &= \left[Y' \right]_o = \frac{I}{Q} \\
\langle Y' \rangle_1 &= o \\
\langle Y' \rangle_2 &= 2 \frac{Ka}{q_o\, m\infty} \left(\frac{\varepsilon(1-H)}{Ka\, v_s} \right)^2 \frac{z}{L} \left[Y' \right]_o = \sigma^2 \left[Y' \right]_o \\
\langle Y' \rangle_3 &= - 6 \frac{Ka}{q_o\, m\infty} \left(\frac{\varepsilon(1-H)}{Ka\, v_s} \right)^3 \frac{z}{L} \left[Y' \right]_o \\
\langle Y' \rangle_4 &= 24 \frac{Ka}{q_o\, m\infty} \left(\frac{\varepsilon(1-H)}{Ka\, v_s} \right)^4 \frac{z}{L} \left[Y' \right]_o
\end{aligned}
\right\} \quad [4,33]
$$

b) Représentation de l'impulsion par un triangle.

Lorsqu'on connaît $\langle Y' \rangle_o$, $\langle Y' \rangle_1$, $\langle Y' \rangle_2$, $\langle Y' \rangle_3$, l'impulsion peut être assimilée à un triangle dissymétrique. Si d_1, d_2, d_3 sont les abscisses des trois sommets, l'origine étant prise à $t = t_R$, et si h est la hauteur, ces quantités sont liées aux moments de la manière suivante :

$$
\left.
\begin{aligned}
\langle Y' \rangle_o &= \frac{1}{2} h \, (d_3 - d_1) \\
\langle Y' \rangle_1 &= \frac{1}{3} (d_1 + d_2 + d_3) = o \\
\langle Y' \rangle_2 &= \frac{1}{6} (d_1^2 + d_1 d_3 + d_3^2) \\
\langle Y' \rangle_3 &= - \frac{1}{10} \, d_1 d_3 \, (d_1 + d_3)
\end{aligned}
\right\} \quad [4,34]
$$

d_1, d_2, d_3 et h peuvent être calculés à partir de ces relations.

c) Représentation par un développement de GRAM-CHARLIER.

Il est possible de représenter des distributions telles que $Y'(z,t)$ par un développement en série de fonctions faisant intervenir les moments. L'un des développements les plus étudiés est celui de GRAM-CHARLIER (10), qui s'écrit :

$$Y'(z,t) = \frac{[Y']_o}{\sigma}\left\{\varphi(\theta) - \frac{1}{3!}\frac{\langle Y'\rangle_3}{\sigma^3}\varphi^{(3)}(\theta) + \frac{1}{4}\left(\frac{\langle Y'\rangle_4}{\sigma^4} - 3\right)\varphi^{(4)}(\theta) + \frac{10}{6!}\left(\frac{\langle Y'\rangle_3}{\sigma^3}\right)^2\varphi^{(6)}(\theta) + \ldots\right\} \quad [4,35]$$

$\varphi(\theta)$ est la distribution gaussienne et $\varphi^{(n)}(\theta)$ sa dérivée d'ordre n par rapport à θ.

$$\varphi(\theta) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{\theta^2}{2}\right) \quad \text{avec} \quad \theta = \frac{t-t_R}{\sigma}$$

4°/ RESULTATS.

Le calcul de la courbe Y'(z,t) a été effectué en utilisant les trois méthodes proposées (équations [4,21], [4,34], [4,35]) dans de nombreux cas. Ce calcul a permis de comparer l'impulsion ainsi obtenue à l'impulsion expérimentale. Un exemple de cette comparaison est donné sur la figure [4,2] dans le cas du système propyne-heptadécane.

L'ensemble des résultats montre que la distribution de GRAM-CHARLIER et la distribution du modèle stochastique, très voisines, représentent bien des distributions expérimentales, même dans le cas de colonnes courtes où les pics sont fortement dissymétriques. Il apparaît donc que l'impulsion est caractérisée correctement par ses 4 premiers moments. La représentation par un triangle rend compte également de la dissymétrie du pic. Elle permet surtout de donner à l'impulsion une forme analytique simple qui pourrait éventuellement servir de point de départ à la résolution du système non linéaire.

5°/ INFLUENCE DES CONDITIONS D'ENTREE.

La solution $\Lambda_1(z,t)$ de l'équation [4,9] correspond à une impulsion d'entrée assimilée à une distribution de DIRAC. Il est possible, en fait, de résoudre cette équation pour des conditions initiales quelconques. LAPIDUS et AMUNDSON (2), (3), ont conduit les calculs de manière complète, mais leurs résultats sont, dans le cas général, d'usage peu aisé. Une méthode de calcul plus simple est exposée en annexe F ; elle permet de déterminer l'impulsion pour des

conditions initiales qui sont celles de la chromatographie gaz-liquide classique :

$$\left.\begin{array}{ll} A \quad t = o \ , & Y'(z,t) = o \\ A \quad z = o \ , & Y'(z,t) = Y'_e\ (t) \end{array}\right\} \qquad [4,36]$$

Lorsqu'on assimile l'impulsion Y'_e (t) à un créneau, dont la "largeur", égale à la quantité ($2\sqrt{3}\ \sigma_e$), représente le temps d'injection, l'impulsion est donnée par l'équation [F,8]. Les calculs ont été menés pour l'exemple déjà présenté relatif au système propyne-heptadécane. L'écart type expérimental σ_e est dans ce cas de 2,35 secondes.

Il convient de signaler que les paramètres d'élution k_a, k_d et u_o sont déterminés cette fois, non plus à partir de la variance $\sigma^2_{s\infty}$, mais à partir de la différence $\left(\sigma^2_{s\infty} - \sigma^2_{e\infty} \right)$, à laquelle est proportionnelle la force de transfert. Ce raisonnement a déjà été adopté dans la section (III 2°/) du chapitre III.

La figure (4,3) permet de comparer l'impulsion expérimentale à l'impulsion calculée à l'aide de l'équation [F,8] et de conclure à un bon accord.

D'autre part, pour une colonne donnée et des conditions opératoires données, c'est-à-dire pour des paramètres k_a, k_d, u_o fixés, on a fait varier l'écart type σ_e, en supposant constante la quantité injectée I, de manière à mettre en évidence l'influence du temps d'injection. Les profils obtenus, rassemblés sur la figure (4,4) présentent un "élargissement" progressif lorsque le temps d'injection augmente. Une impulsion de sortie n'est évidemment reproductible, même dans le cas de volumes injectés très faibles, que dans la mesure où l'injection l'est elle-même.

III - CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : THEORIES SUPPOSANT L'EQUILIBRE INSTANTANE.

L'hypothèse de l'équilibre instantané permet une simplification importante du système d'équations de base. Aussi, avant de tenter de résoudre le système présenté au chapitre I sous sa forme la plus générale, a-t-il semblé important de rappeler et compléter les théories antérieures faisant l'hypothèse de l'équilibre instantané. Les équations de bilan s'écrivent alors :

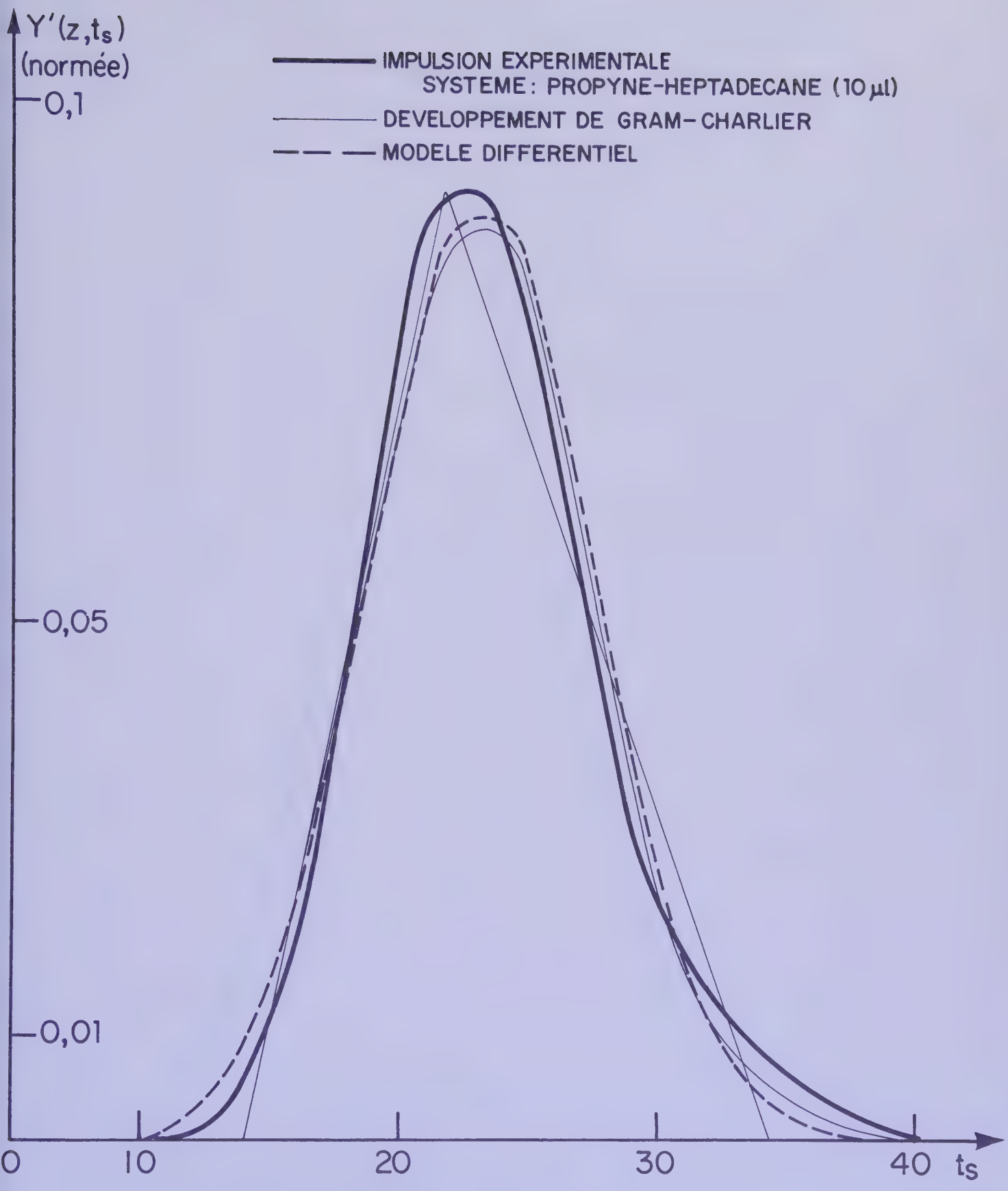


Fig. 4, 2. IMPULSION A DILUTION INFINIE

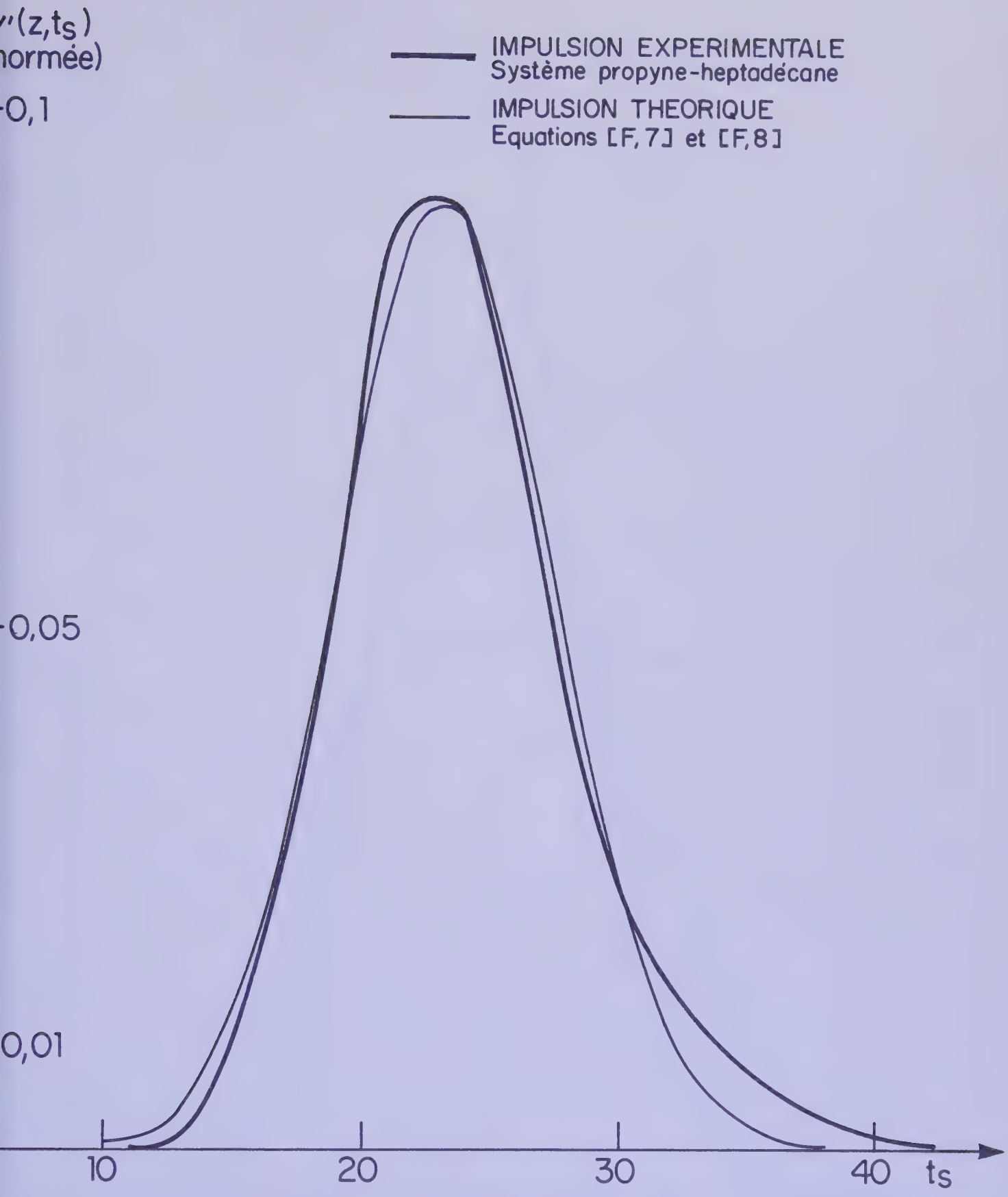


Fig. 4,3. MODELE TENANT COMPTE DE L'IMPULSION D'ENTREE

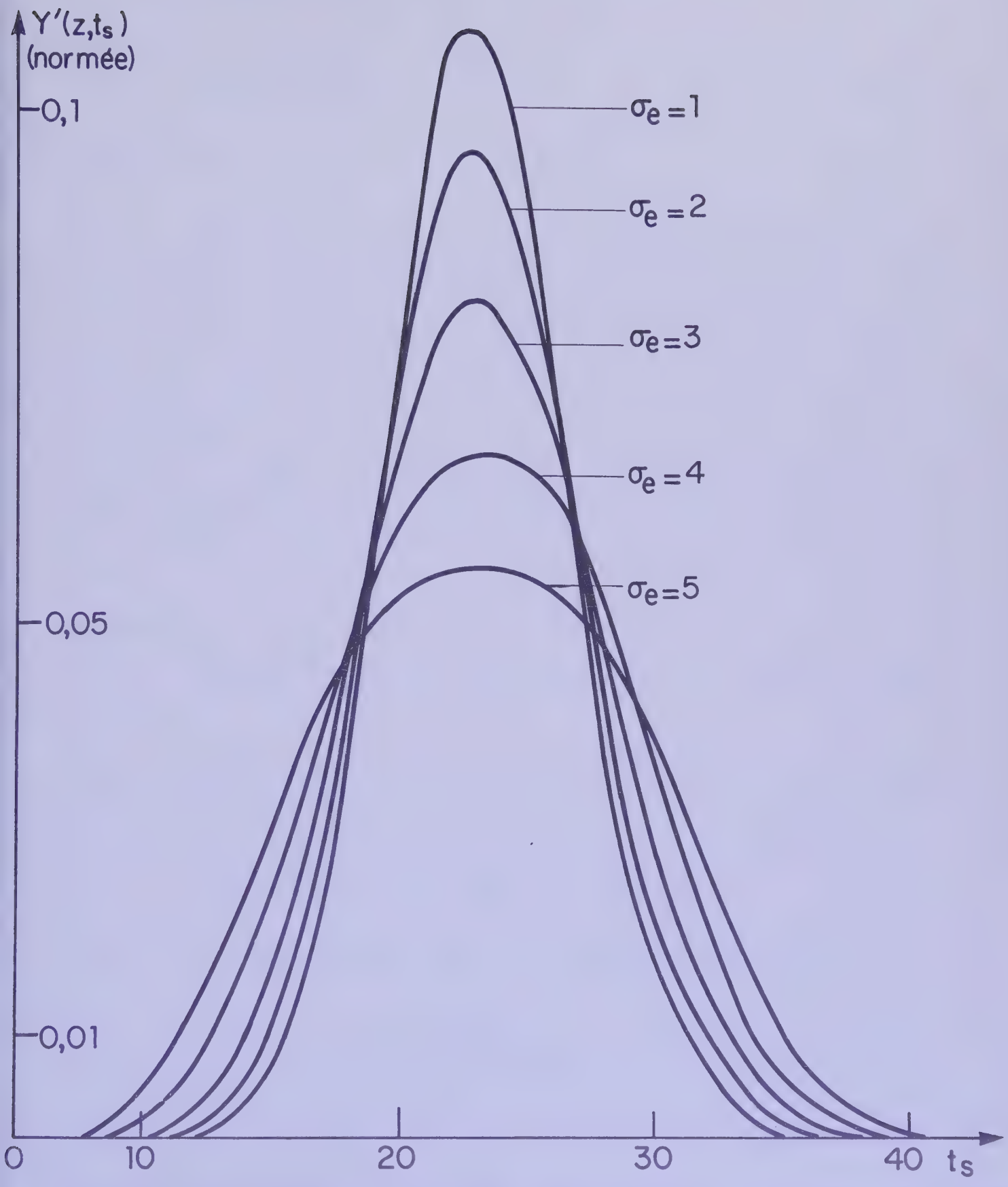


Fig. 4,4. INFLUENCE DU TEMPS D'INJECTION k_a=5,74 k_d=3,85

$$\frac{\partial(qY')}{\partial z} + \left(\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} \right) \frac{\partial Y}{\partial t} = o \qquad [4,37]$$

$$\frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y}{\partial t} = o \qquad [4,38]$$

Avec : $$X = \frac{Y}{m} \qquad [4,39]$$

Ce système hyperbolique quasi-linéaire peut être étudié de manière complète par la recherche de ses caractéristiques. La méthode de calcul est exposée de façon générale par TONDEUR (96), (97), qui montre en particulier l'importance pour ce type de systèmes de la transformation hodographique qui échange le rôle des variables et des fonctions inconnues. GUIOCHON (35), (36), étudie, à l'aide des caractéristiques, l'évolution d'un signal d'amplitude finie, triangle ou créneau dans le cas d'une isotherme linéaire. L'étude qui suit est une extension de la théorie présentée par cet auteur au cas d'une isotherme non linéaire. Elle est donc présentée assez succinctement et certains détails de calcul ou raisonnement peuvent être retrouvés dans les références (35), (36).

1°/ ETUDE DES CARACTERISTIQUES.

En combinant les équations [4,37] et [4,38] on obtient un système équivalent qui s'écrit :

$$\frac{\partial q}{\partial z} - \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y}{\partial t} = o \qquad [4,40]$$

$$\left(\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} \right) \frac{\partial(qY')}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial q}{\partial z} = o \qquad [4,41]$$

L'équation précédente peut être explicitée sous la forme :

$$\frac{\partial \mathrm{Ln} q}{\partial z} + \frac{\varepsilon H / v_g}{(1-Y)\left[\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y) \right]} \frac{\partial Y}{\partial z} = o \qquad [4,42]$$

L'intégration par rapport à l'abscisse z conduit à l'expression :

$$q = q_o \exp - \int_{Y(z=o)}^{Y(z)} \frac{\varepsilon H / v_g}{(1-Y)\left[\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y)\right]} dY \qquad [4,43]$$

L'équation [4,41] devient :

$$\frac{\partial Y}{\partial t} + \frac{\partial Y}{\partial z} \cdot \frac{q_o}{\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y)} \exp \int_{Y(z=o)}^{Y(z)} \frac{\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY}}{\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y)} dY = o$$

[4,44]

Les caractéristiques (9) sont les courbes solution des équations suivantes :

$$\frac{dt}{1} = \frac{dz}{\frac{1}{q_o}\left[\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y)\right] \exp - \int \ldots} = \frac{dY}{o} \qquad [4,45]$$

Ce sont donc des droites (Y = constante) dont la pente μ est la suivante :

$$\mu = \frac{q_o}{\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{dX}{dY} (1-Y)} \exp \int \ldots \qquad [4,46]$$

La surface engendrée par les caractéristiques représente la solution générale du système de départ et la vitesse de déplacement de chaque point de l'impulsion est donnée par la pente μ. Il convient donc d'examiner la variation de cette quantité avec le niveau de concentration Y.

La dérivée $\frac{d\mu}{dY}$ est du signe de l'expression $\left(2 q_o \frac{dX}{dY} - (1-Y) \frac{d^2X}{dY^2} \right)$

Trois cas sont alors à considérer :

- l'isotherme est linéaire et μ est une fonction croissante de Y,

$$\frac{d^2X}{dY^2} = o \qquad \Longleftrightarrow \alpha_2 = o$$

- l'isotherme est non linéaire et tourne sa concavité vers les Y négatifs (isotherme dite défavorable),

$$\frac{d^2X}{dY^2} < o \qquad \Longleftrightarrow \qquad \alpha_2 < o$$

μ est également une fonction croissante de Y.

- L'isotherme est non linéaire et tourne sa concavité vers les Y négatifs (isotherme dite favorable),

$$\frac{d^2X}{dY^2} > o \qquad \Longleftrightarrow \qquad \alpha_2 > o$$

La dérivée $\frac{d\mu}{dY}$ peut s'annuler pour une valeur Y_μ. Dans ce cas si la valeur Y_o de Y à l'origine des temps est inférieure à Y_μ, la pente μ est une fonction décroissante de Y. Si, au contraire, Y_o est supérieure à Y_μ, μ n'est plus une fonction monotone de Y.

Lorsqu'on trace le réseau de droites caractéristiques s'appuyant sur l'impulsion initiale, on obtient théoriquement le graphe de l'impulsion. Cette représentation est effectuée sur la figure (4,5), pour un créneau à l'entrée ; il est évident que l'on aboutit à une impossibilité.

2°/ ETUDES DES DISCONTINUITES ; NOTION DE CHOC.

Il faut donc supposer, comme l'on fait DE VAULT et GUIOCHON, que le modèle continu est mis en défaut et qu'il y a apparition d'un choc, c'est à dire d'une discontinuité. Les conditions d'apparition d'un choc ont été étudiées (35) et, physiquement, on peut dire qu'elles coincident avec l'apparition d'une tangente verticale, en t ou en z, pour l'impulsion.

La vitesse μ_d de déplacement d'une discontinuité peut être calculée en effectuant les bilans matière entre deux sections S_1 et S_2 fixes de part et d'autre de la discontinuité (voir figure (4,6)). Le calcul conduit à la valeur :

$$\mu_d = \frac{q_o}{\frac{\varepsilon H}{v_g} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\,\frac{dX}{dY}\,(1-Y)} \qquad [4,47]$$

3°/ RESULTATS.

Il est possible à l'aide des valeurs μ et μ_d calculées précédemment de tracer le chromatogramme complet. Lorsqu'on suppose que l'impulsion initiale est un créneau de niveau Y'_o, l'une des deux discontinuités initiales subsiste le long de la colonne.

Si l'isotherme est linéaire ou défavorable ($\alpha_2 \geqslant o$), la discontinuité avant subsiste et se déplace d'abord avec la vitesse $\mu_d(Y_o)$ (voir figure (4,7)). Puis, lorsqu'une caractéristique du front arrière diffus frappe le front discontinu, le niveau de concentration Y' de cette caractéristique impose à la discontinuité une vitesse $\mu_d(Y)$. Le signal s'élargit et sa hauteur diminue, d'autant plus vite que la pente de l'isotherme est grande.

Si l'isotherme est favorable ($\alpha_2 < o$), et lorsque μ est une fonction constamment décroissante de la fraction molaire Y, c'est la discontinuité arrière qui subsiste et le front avant est diffus (voir figure (4,8)).

4°/ CONCLUSION.

L'étude précédente permet de représenter complètement l'impulsion, lorsqu'on suppose que l'équilibre est instantané. Elle précise, selon la concavité de l'isotherme, la position du front de l'impulsion. Les calculs complets pourraient être conduits de manière précise pour des isothermes de type classique (LANGMUIR, FREUNDLICH, ...).

Cependant, la notion de choc ou de front raide est surtout intéressante d'un point de vue qualitatif. Il semble plus acceptable de lui substituer la notion de couche de chocs qui apparaît dans la théorie de l'équilibre non instantané.

IV - CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE : HYPOTHESE DE L'EQUILIBRE NON INSTANTANE.

1°/ METHODE DES MOMENTS.

La résolution complète d'un système d'équations aux dérivées partielles non linéaires, tel que le système présenté au chapitre I, reste très délicate, même pour des conditions initiales très simples. Il a semblé préférable

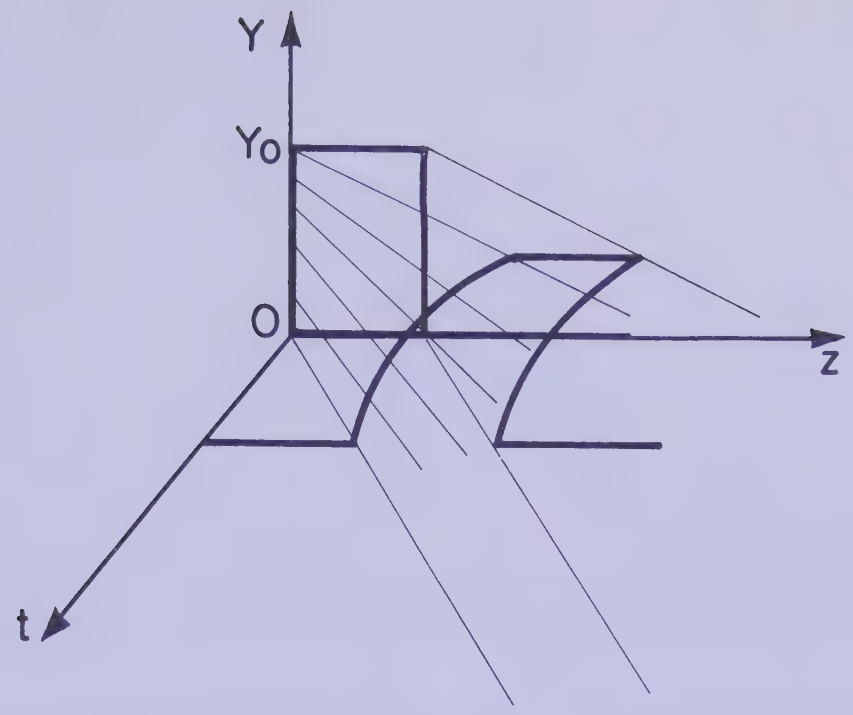


Fig.4,5. MISE EN DEFAUT DU MODELE CONTINU

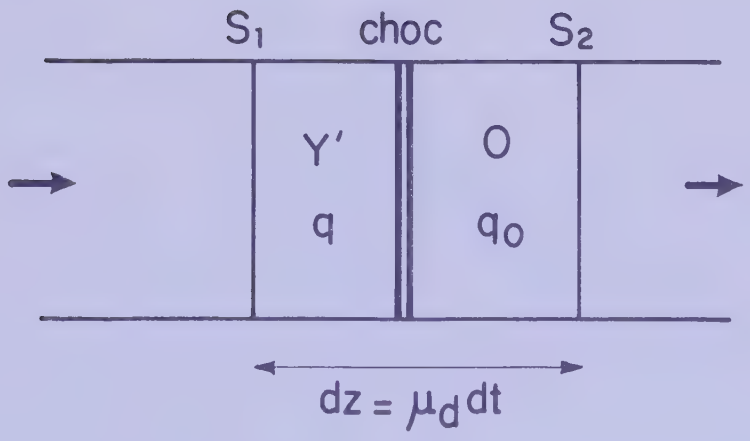


Fig.4,6. PROPAGATION D'UNE DISCONTINUITE AVANT.

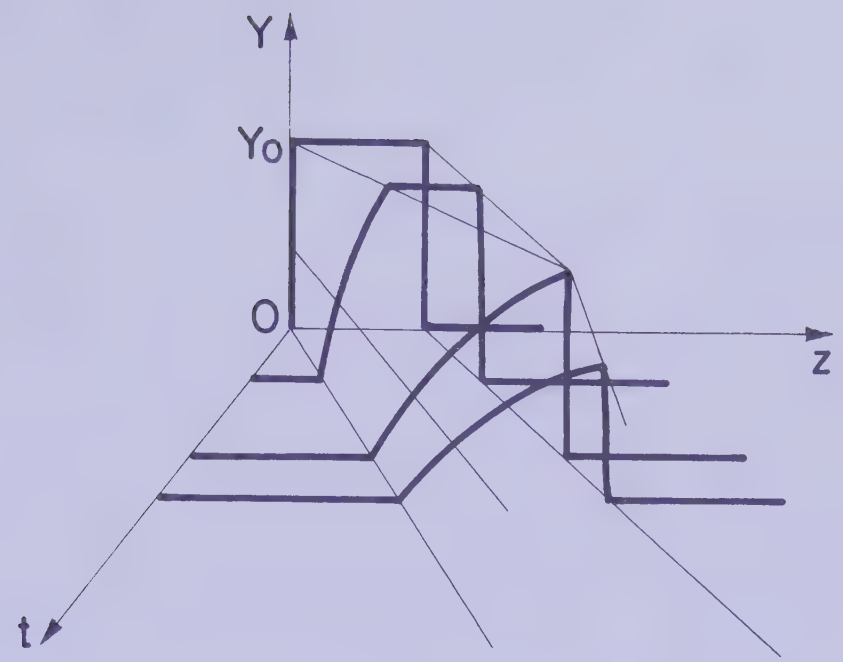


Fig.4,7. PROPAGATION D'UNE IMPULSION ; ISOTHERME LINEAIRE OU DEFAVORABLE

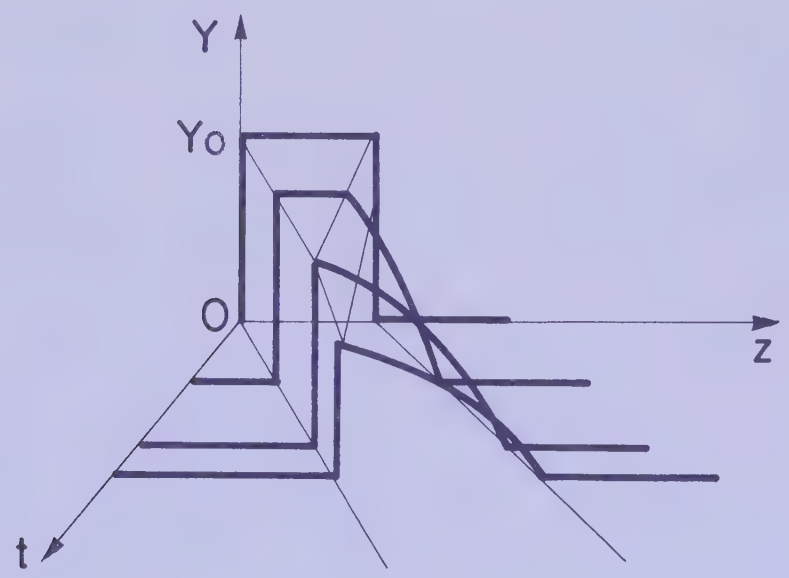


Fig.4,8. PROPAGATION D'UNE IMPULSION ; ISOTHERME FAVORABLE

de calculer l'impulsion à l'aide de ses moments et d'utiliser le développement de GRAM-CHARLIER. Ce développement, en effet, a conduit à des résultats satisfaisants dans le cas de la chromatographie linéaire ; d'autre part, en chromatographie non linéaire, le premier moment calculé au chapitre précédent est en bon accord avec les résultats expérimentaux.

Le moment d'ordre n peut être obtenu par utilisation d'une méthode de calcul identique, en dérivant n fois par rapport à l'opérateur p les équations transformées [3,1] et [3,2] et en annulant p. L'impulsion a été assimilée successivement à un créneau, un triangle, une distribution de GAUSS, et les intégrations conduites de manière complète sous forme analytique pour les moments d'ordre 2, 3 et 4. Aucun résultat significatif n'a été obtenu.

Il convient probablement d'en conclure que l'assimilation de l'impulsion à une distribution symétrique est dans ce cas insuffisante et qu'il n'est pas justifié de calculer le moment d'ordre 3, caractéristique de la dissymétrie du pic, à partir d'une impulsion supposée symétrique.

Cette méthode a donc été abandonnée et la résolution directe du système d'équations envisagée.

2°/ EQUATIONS AUX DERIVEES PARTIELLES PORTANT SUR LE SOLUTE EN PHASE VAPEUR.

Le système d'équations de base a été présenté au chapitre I. Il a été montré précédemment que la variation de q au passage de l'impulsion avait une faible influence sur le temps de rétention. Aussi, dans les développements qui suivent, l'hypothèse suivante est-elle faite :

$$q = q_o \qquad [4,48]$$

Compte tenu de cette hypothèse, le système s'écrit :

$$\left.\begin{aligned} q_o \frac{\partial Y'}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y}{\partial t} + Ka\left(\frac{Y}{m} - X\right) = o \\ \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s} \frac{\partial X}{\partial t} - Ka\left(\frac{Y}{m} - X\right) = o \end{aligned}\right\} \qquad [4,49]$$

Avec $Y' = \frac{Y}{1-Y}$

La recherche des valeurs propres ne permet aucun changement de variable intéressant ; l'élimination de la fraction molaire X est donc faite directement, en conservant les variables z et t. On obtient l'équation aux dérivées partielles suivante :

$$q_o \frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} + Ka \frac{\partial}{\partial t}\left(\frac{Y}{m}\right) + \frac{v_s . Ka}{\varepsilon(1-H)} \left(q_o \frac{\partial Y'}{\partial z} + \frac{\varepsilon H}{v_g} \frac{\partial Y}{\partial t}\right) = o \quad [4,50]$$

Une équation équivalente est obtenue par introduction de la variable t_s et des paramètres k_a, k_d et u_o déjà définis :

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t_s} + \frac{1}{u_o}\left(\frac{\partial^2 Y}{\partial t_s^2} - \frac{\partial^2 Y'}{\partial t_s^2}\right) + \frac{v_s . Ka}{\varepsilon(1-H)} \frac{1}{u_o}\left(\frac{\partial Y}{\partial t_s} - \frac{\partial Y'}{\partial t_s}\right)$$

$$+ Ka \frac{v_g}{\varepsilon H} \frac{1}{u_o} \frac{\partial}{\partial t_s}\left(\frac{Y}{m}\right) + \frac{v_s . Ka}{\varepsilon(1-H)} \frac{\partial Y'}{\partial z} = o \quad [4,51]$$

Le coefficient d'équilibre m peut être développé comme au chapitre III, à l'aide de l'équation [3,40], et la fraction molaire Y exprimée en fonction de la quantité Y' de la manière suivante :

$$Y = Y' - \frac{Y'^2}{1 + Y'} \quad [4,52]$$

L'équation [4,51] s'écrit alors :

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t_s} + k_d \frac{\partial Y'}{\partial z} + \frac{k_a}{u_o} \frac{\partial Y'}{\partial t_s} = \frac{1}{u_o} \frac{\partial^2}{\partial t_s^2}\left(\frac{Y'^2}{1 + Y'}\right)$$

$$+ \frac{k_a + k_d}{u_o} \frac{\partial}{\partial t_s}\left(\frac{Y'^2}{1 + Y'}\right) - \frac{k_a + k_d}{u_o} \sum_{k=2}^{\infty} \frac{\partial}{\partial t_s}\left(\alpha_k Y^k\right) \quad [4,53]$$

La résolution des équations [4,50] ou [4,53] est délicate et ne semble possible qu'à la suite d'hypothèses simplificatrices supplémentaires. Deux exemples de résolution approchée sont proposés dans la suite de cette étude.

3°/ PREMIERE METHODE DE RESOLUTION SIMPLIFIEE.

Cette méthode très simple permet de faire disparaître les non linéarités en supposant qu'il existe des relations entre les quantités Y' et Y^k du type suivant :

$$Y^k = g_k(z) \cdot Y' \qquad k = 1, 2, \ldots \qquad [4,54]$$

$g_k(z)$ est une fonction de la seule abcisse z, choisie de manière convenable.

a) Calcul de l'impulsion.

L'équation aux dérivées partielles [4,50] s'écrit alors :

$$q_o \frac{\partial^2 Y'}{\partial z\, \partial t} + \frac{\varepsilon H}{v_g} g_1(z) \frac{\partial^2 Y'}{\partial t^2} + \frac{Ka}{m_\infty} g_1(z) \frac{\partial Y'}{\partial t} + \frac{Ka}{m_\infty} \sum_{k=2}^{\infty} \alpha_k g_k(z) \frac{\partial Y'}{\partial t} + \frac{v_s \cdot Ka}{\varepsilon(1-H)} \left(q_o \frac{\partial Y'}{\partial t} + \frac{\varepsilon H}{v_g} g_1(z) \frac{\partial Y'}{\partial t} \right) = o \qquad [4,55]$$

Cette équation linéaire peut être résolue dans le cas général, mais afin d'allèger les calculs, elle n'est traitée que dans le cas où l'isotherme est linéaire ($\alpha_k = o$, $k \geqslant 2$).

La fonction $g_1(z)$ peut être choisie en supposant que les quantités Y et Y' sont des quantités affines par rapport au temps, le rapport d'affinité étant égal au rapport de ces quantités pour leur valeur maximale, lorsque l'impulsion Y' est assimilée à une distribution gaussienne.

$$Y(z,t) = \frac{Y'(z,t)}{1 + \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\,\sigma}} = \frac{Y'(z,t)}{1 + \tau(z)} \qquad [4,56]$$

Cette relation est certainement inexacte, mais elle permet de ne faire aucune hypothèse préalable sur la forme de l'impulsion Y' et de donner un profil approché à la fraction molaire Y. Si l'on pose :

$$z^* = \int_o^z g_1(z)\, dz \qquad [4,57]$$

$$z^* = z \left[1 - 2\tau + 2\tau^2 \cdot \mathrm{Ln}\left(\frac{1+\tau}{\tau} \right) \right] \qquad [4,58]$$

et $$t_s^* = t - z^* / u_o \qquad [4,59]$$

l'équation est intégrable et la solution s'écrit :

$$Y'(z,t) = \left[Y' \right]_o \cdot \Lambda_1 (z^*, t_s^*) \qquad [4,60]$$

Si l'on veut prendre en compte l'effet dû à l'impulsion d'entrée, il convient d'utiliser les équations [F,7] et [F,8] exprimées en fonction des nouvelles variables z^* et t_s^*.

b) Résultats.

Les impulsions ont été calculées pour deux valeurs du paramètre τ_s, pour le système propyne-heptadécane déjà présenté. Dans les deux cas, l'écart type σ_e est pris égal à 2,35 s (valeur obtenue pour une très faible injection). L'expérience montre en effet que l'écart type du pic d'entrée ne varie que très faiblement lorsqu'on injecte un soluté gazeux, tel que le propyne. (En revanche cet écart type augmente considérablement avec la taille de l'échantillon pour des solutés liquides).

Les résultats obtenus sont portés sur la figure (4,9) et montrent que le front avant s'accentue et apparaît de plus en plus rapidement quand le paramètre τ_s croît. Ce résultat est conforme à l'expérience. Cependant, une comparaison avec les courbes expérimentales représentées sur la figure (3,2), montre qu'il n'y a pas accord en ce qui concerne le moment d'ordre deux. L'écart type expérimental des impulsions de sortie augmente en effet avec la taille de l'échantillon ; cet effet n'est pas reproduit par le modèle théorique, et ne peut d'autre part être imputé à une augmentation de l'écart-type d'entrée. Le modèle proposé est donc, de ce point de vue, insuffisant.

4°/ SECONDE METHODE DE RESOLUTION SIMPLIFIEE.

Cette méthode repose sur le fait que le membre de gauche de l'équation [4,53] correspond à l'équation linéaire déjà étudiée et que les termes

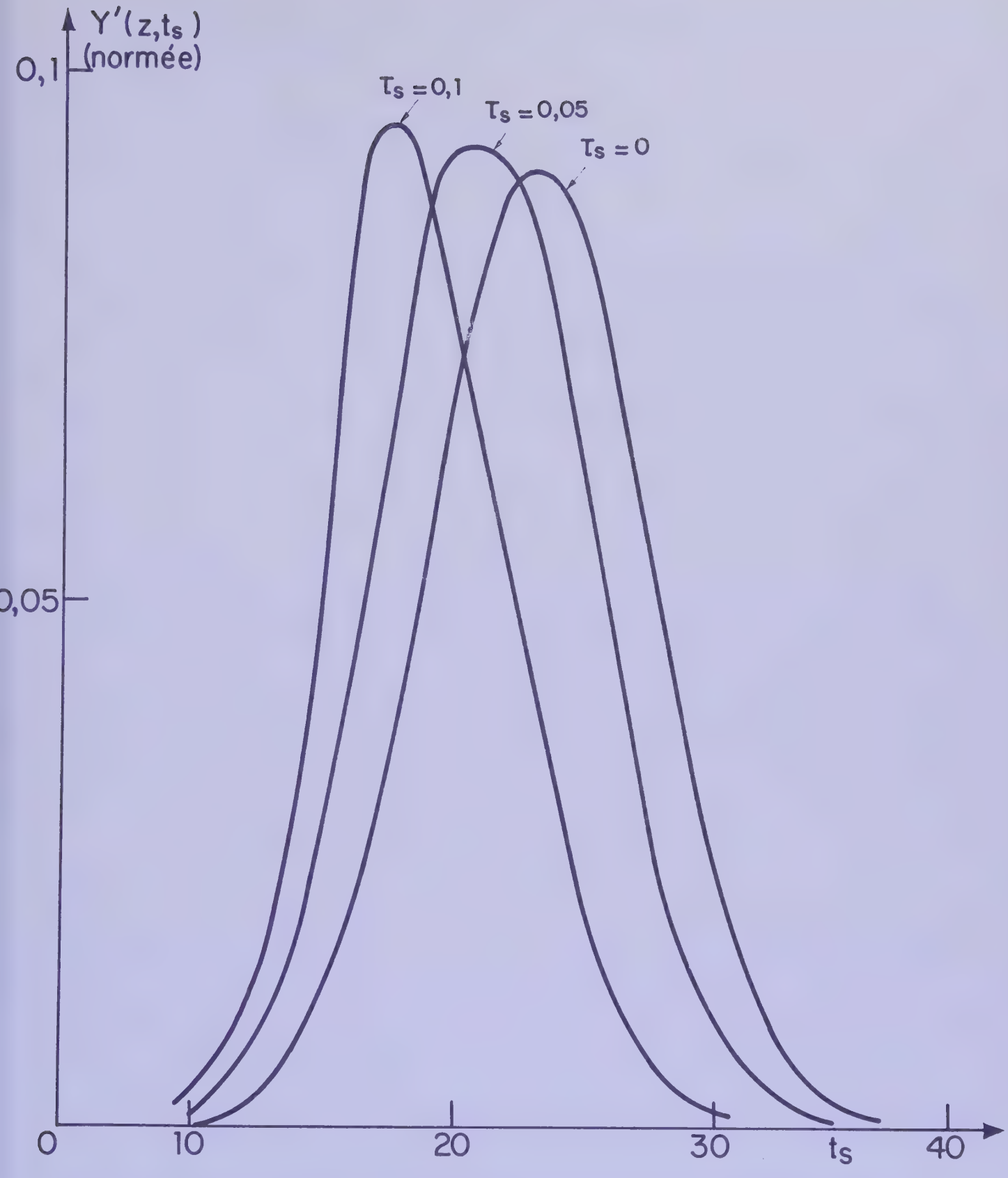


Fig.4,9. INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ECHANTILLON
(Première méthode)

Système propyne-heptadécane σ_e = 2,35s

écrits à droite sont des termes non linéaires correctifs que l'on peut évaluer en faisant quelques hypothèses de calcul.

a) Principe de résolution.

- On développe l'expression $\left(\frac{Y'^2}{1 + Y'} \right)$ sous la forme :

$$\frac{Y'^2}{1 + Y'} = Y'^2 - Y'^3 + Y'^4 - \ldots \qquad [4,61]$$

Cette équation n'est valable en toute rigueur que pour les valeurs de Y' inférieures à l'unité. En fait, il a été montré que Y' décroît très rapidement avec z. Cette équation n'est donc erronée qu'en début de colonne.

- On considère successivement dans le second membre les termes en Y'^2, Y'^3 ... Pour cela, on écrit Y' sous la forme suivante :

$$Y' = [Y']_o \cdot \Lambda_1 + \left([Y']_o \right)^2 \cdot \Lambda_2 + \left([Y']_o \right)^3 \cdot \Lambda_3 + \ldots \qquad [4,62]$$

Les fonctions Λ_2 , Λ_3 , ... sont les intégrales particulières de l'équation non linéaire, ne comportant dans le second membre que les termes Y'^2, Y'^3, ... respectivement. Ces intégrales doivent avoir un moment d'ordre zéro égal à zéro.

- Pour calculer ces fonctions Λ_2, Λ_3, ... , on suppose que le second membre qui n'intervient que pour corriger la solution linéaire $\left([Y']_o \ \Lambda_1 \right)$ est connu. On suppose dans ce second membre que Y' est donné par cette valeur approchée $\left([Y']_o \ \Lambda_1 \right)$.

En résumé, l'équation [4,53] se met sous la forme :

$$f_1 (Y') = f_2 (Y'^2) + f_3 (Y'^3) + \ldots \qquad [4,63]$$

On sait : $f_1 (\Lambda_1) = o$ [4,64]

On doit résoudre :

$$f_1 (\Lambda_2) = f_2 (\Lambda_1^2) \qquad [4,65]$$

$$f_1 (\Lambda_3) = f_3 (\Lambda_1^3) \qquad [4,66]$$

$$\ldots\ldots\ldots = \ldots\ldots\ldots$$

Dans l'étude qui suit, seule l'équation [4,65] est résolue.

b) Résolution de l'équation tronquée au second degré.

Lorsqu'on ne considère que les termes du second degré dans le second membre dans l'équation [4,53], on obtient une nouvelle équation :

$$\frac{\partial^2 \Lambda_2}{\partial z\, \partial t_s} + k_d \frac{\partial \Lambda_2}{\partial z} + \frac{k_a}{u_o} \frac{\partial \Lambda_2}{\partial t_s} = \frac{1}{u_o} \frac{\partial^2}{\partial t_s^2} (\Lambda_1^2)$$

$$+ \frac{k_a + k_d}{u_o} (1 - \alpha_2) \frac{\partial}{\partial t_s} (\Lambda_1^2) \qquad [4,67]$$

L'équation transformée s'écrit :

$$(p + k_d) \frac{d \bar{\Lambda}_2}{dZ} + p \bar{\Lambda}_2 = \frac{P}{k_a} \left[P + (k_a + k_d) (1 - \alpha_2) \right] (\bar{\Lambda}_1^2) \qquad [4,68]$$

Avec : $Z = \frac{k_a}{u_o} z = k_a t_m$

L'équation [4,20] permet de calculer Λ_1^2 :

$$\Lambda_1^2 = \exp(-2Z - 2k_d t_s) \sum_{r=2}^{\infty} t_m^r \sum_{\ell=1}^{r-\ell} a_\ell a_{r-\ell} \qquad [4,69]$$

Avec : $a_\ell = \frac{(k_a k_d)^\ell t_s^{\ell-1}}{(\ell-1)!\, \ell!}$ [4,70]

$$\Lambda_1^2 = \exp(-2Z - 2k_d t_s) \sum_{r=2}^{\infty} Z^r k_d^r t_s^{r-2} b_r \qquad [4,71]$$

Avec : $b_r = \sum_{\ell=1}^{r-1} \frac{1}{\ell!\, (\ell-1)!\, (r-1)!\, (r-\ell-1)!}$ [4,72]

La transformée $(\bar{\Lambda}_1^2)$ s'écrit :

$$(\bar{\Lambda}_1^2) = \exp(-2Z) \sum_{r=2}^{\infty} (p + 2k_d)^{1-r} (r-2)!\, b_r\, k_d^r\, Z^r \qquad [4,73]$$

La solution de l'équation transformée sans second membre est $K_\Lambda\ \bar{\Lambda}_1$ avec :

$$\bar{\Lambda}_1 = \exp - \frac{pZ}{p + k_d} \qquad [4,74]$$

En utilisant la variation de la constante K_Λ, l'équation [4,68] devient :

$$(p + k_d)\ \frac{dK\Lambda}{dZ} = \frac{p}{k_a}\left[p + (k_a + k_d)\ (1- \alpha_2) \right]\ \exp \frac{pZ}{p + k_d}\ (\bar{\Lambda}_1^2) \qquad [4,75]$$

$$\frac{dK\Lambda}{dZ} = \frac{p}{k_a\ (p + k_d)} \left[p + (k_a + k_d)(1- \alpha_2) \right] \exp \left(- \frac{p + 2\ k_d}{p + k_d} Z \right) x$$

$$x \sum_{r=2}^{\infty} Z^r\ b_r\ k_d^r\ (r-2)!\ (p + 2\ k_d)^{1-r} \qquad [4,76]$$

Il faut tenir compte de la condition limite suivante :

$$\Lambda_2\ (z=o,\ t) = o \qquad [4,77]$$

Dans le calcul de K_Λ , l'intégrale suivante apparaît :

$$\int_o^Z \exp \left(- \frac{p + 2\ k_d}{p + k_d} Z' \right) Z'^r\ dZ' =$$

$$- \frac{r!}{\left(\frac{p + 2\ k_d}{p + k_d} \right)^{r-1}} \left\{ \exp \left(- \frac{p + 2\ k_d}{p + k_d} Z \right) \sum_{\vartheta=o}^{r} \frac{Z^\vartheta}{\vartheta!} \left(\frac{p + 2\ k_d}{p + k_d} \right)^\vartheta - 1 \right\} \qquad [4,78]$$

Finalement, Λ_2 s'écrit :

$$\bar{\Lambda}_2 = \frac{p}{k_a}\left[p + (k_a + k_d)(1 - \alpha_2)\right]\sum_{r=2}^{\infty} b_r\, r!\,(r-2)!\, k_d^r \quad x$$

$$x \sum_{\nu=r+1}^{\infty} \frac{(p + k_d)^{r-\nu}}{(p + 2k_d)^{2r-\nu}} \frac{Z^{\nu}}{\nu!} \exp(-2Z) \qquad [4,79]$$

$$\bar{\Lambda}_2 = \left[(p + 2k_d)^2 + \beta_1 (p + 2kd) + \beta_2\right] \sum_{r=2}^{\infty} b_r\, r!\,(r-2)!\, \frac{k_d^r}{k_a} \quad x$$

$$x \sum_{\mu=1}^{\infty} \left(1 - \frac{k_d}{p + 2k_d}\right)^{-\mu} (p + 2k_d)^{-r} \frac{Z^{\mu+r}}{(\mu + r)!} \exp(-2Z) \qquad [4,80]$$

Avec :

$$\left.\begin{aligned} \beta_1 &= (k_a + k_d)(1 - \alpha_2) - 4k_d \\ \beta_2 &= -2k_d\left[(k_a + k_d)(1 - \alpha_2) - 4k_d\right] \end{aligned}\right\} \qquad [4,81]$$

Les tables de transformées de LAPLACE (11) donnent la correspondance suivante :

$$p^{-d}\left(1 - \frac{b}{p}\right)^{-a} \longrightarrow \frac{t_s^{d-1}}{\Gamma(d)}\, {}_1F_1\,(a\,;\,d\,;\,bt_s) \qquad [4,82]$$

En utilisant le théorème de translation des images, il est donc possible d'inverser $\bar{\Lambda}_2$. En remarquant :

$$b_r\, r!\,(r-2)! = \binom{r-1}{2r-2} \qquad [4,83]$$

On obtient finalement :

$$\Lambda_2 = \exp(-2Z - 2T) \sum_{r=2}^{\infty} \left(\frac{k_d^{r-1}}{k_a^{2r-2}} \sum_{\mu=1}^{\infty} \frac{Z^{\mu+r}}{(\mu+r)!} \frac{T^{r-1}}{(r-1)!} \right.$$

$$\times \left\{ {}_1F_1(\mu; r-2; T) \frac{(r-3)(r-2)}{T^2} \right.$$

$$+ {}_1F_1(\mu; r-1; T) \frac{r-2}{T} \frac{\beta_1}{k_d}$$

$$\left. \left. + {}_1F_1(\mu; r; T) \frac{\beta_2}{k_d^2} \right\} \right) \qquad [4,84]$$

L'expression finale de Λ_2 dépend des deux variables réduites :

$$\left. \begin{aligned} Z &= k_a t_m \\ T &= k_d t_s \end{aligned} \right\} \qquad [4,85]$$

La fonction ${}_1F_1(a ; d ; bt_s)$ est la fonction hypergéométrique de KUMMER définie par :

$${}_1F_1(a ; d ; bt_s) = \sum_{n=o}^{\infty} \frac{(a)_n}{(d)_n} \frac{(bt_s)^n}{n!} \qquad [4,86]$$

Avec $(a)_n$ ou $(d)_n$ donnés par :

$$(a)_n = a(a+1) \ldots (a+n-1)$$

Numériquement, cette fonction peut être calculée en utilisant un développement asymptotique (49).

c) Résultats.

La quantité Y' a été calculée en utilisant l'équation :

$$Y' = [Y']_o \Lambda_1 + \left([Y']_o\right)^2 \Lambda_2 \qquad [4,87]$$

Ce calcul est effectué pour deux colonnes différentes (voir figures (4,10) et (4,11)) et plusieurs valeurs du paramètre τ_s proportionnel au volume injecté. L'influence de l'isotherme, par l'intermédiaire du paramètre α_2 est également soulignée sur la figure (4,12). Les courbes représentées sur ces figures sont normées (moment d'ordre zéro pris égal à l'unité), de manière à permettre une comparaison directe avec la courbe représentant le cas de la dilution infinie.

Les résultats sont qualitativement satisfaisants. Ils permettent de suivre la dissymétrie du pic avec la taille de l'échantillon et de situer le front du pic. Néanmoins, il semble difficile d'effectuer des comparaisons quantitatives avec l'expérience.

Il faudrait, pour être complet, calculer le terme Λ_3 qui permettrait de mieux représenter le front du pic, et surtout envisager l'influence d'un signal d'entrée de variance non nulle. Malheureusement, la méthode est limitée en raison des difficultés mathématiques qui interviennent.

V - DISCUSSION DES MODELES ET DES RESULTATS.

1°/ DISCUSSION DES RESULTATS.

En chromatographie linéaire, le problème de la prédiction de l'impulsion est, semble-t-il, résolu. On connaît une solution exacte du système différentiel d'équations de base, même dans le cas où l'impulsion d'entrée ne peut être assimilée à une distribution de variance non nulle, et cette solution conduit à un bon accord avec l'expérience. Il convient de faire néanmoins une légère restriction : le modèle ne permet pas de prévoir la "traînée" du pic, qui apparaît même dans le cas d'injections très faibles.

En chromatographie non linéaire, lorsqu'on fait l'hypothèse de l'équilibre instantané, la méthode de recherche des caractéristiques et des discontinuités permet une étude complète de l'impulsion sous forme analytique. Cette méthode doit être poursuivie dans le cas d'isothermes particulières pour lesquelles,

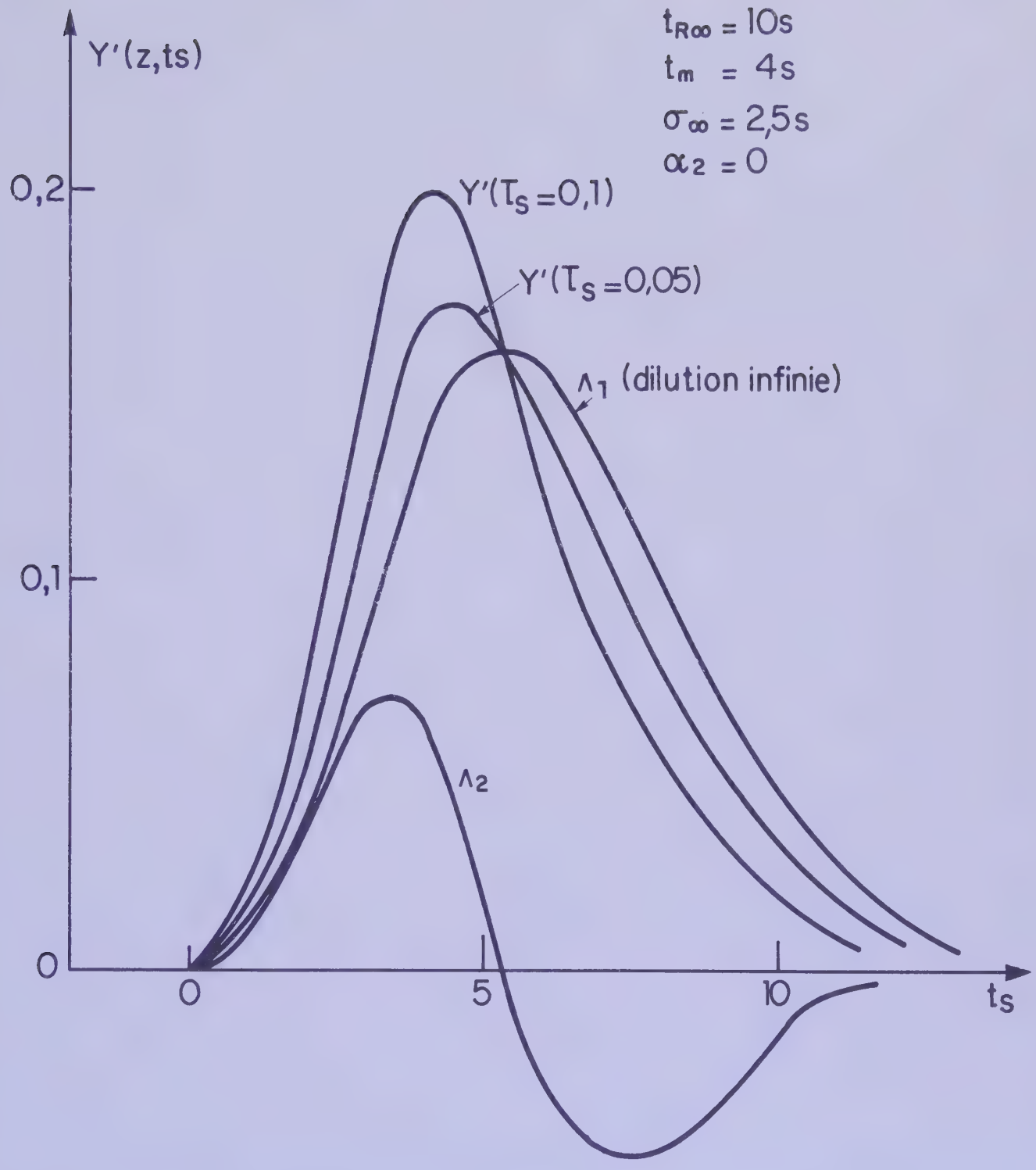


Fig.4,10. INFLUENCE DE LA TAILLE DE L'ECHANTILLON

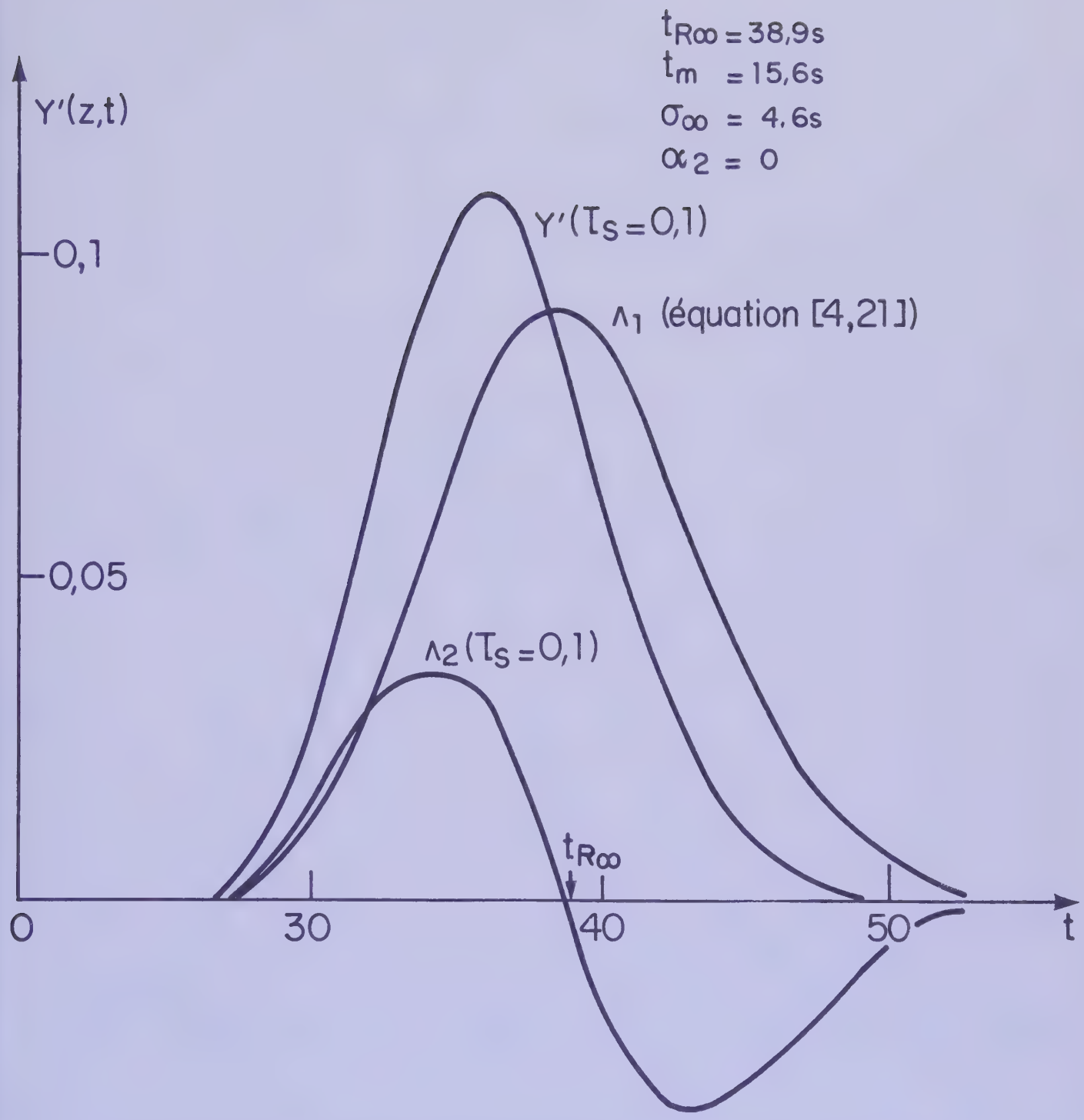


Fig.4,11. INFLUENCE DE LA TAILLE DE L' ECHANTILLON

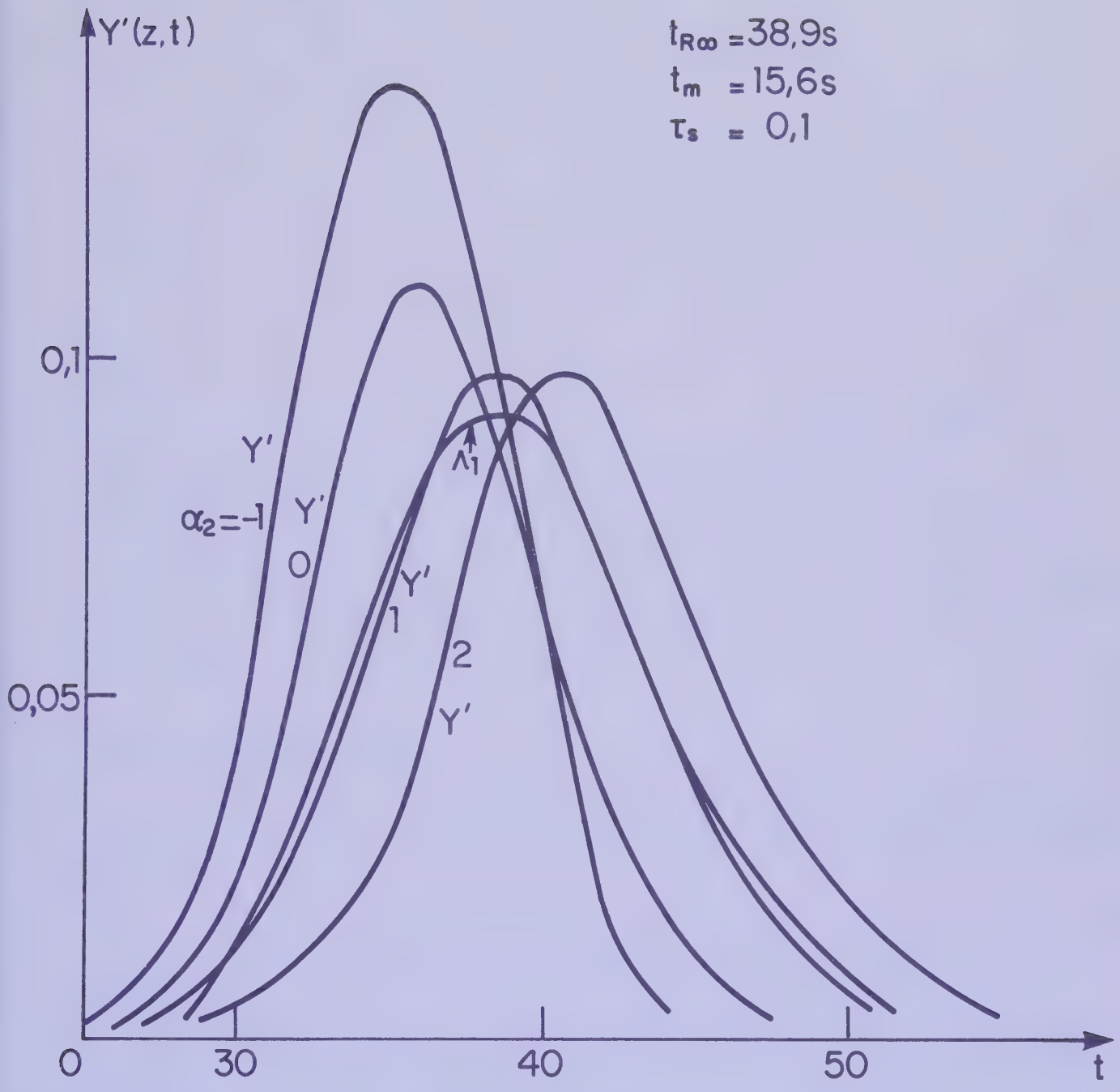

Y'(z,t)
$t_{R\infty}$ =38,9s
t_m =15,6s
τ_s = 0,1
0,1
0,05
Y'
α_2=-1
Y'
0
Y'
1
2
Y'
Λ_1
0
30
40
50
t

Fig. 4,12.

lors de l'élution, la discontinuité peut apparaître successivement à l'avant et à l'arrière de l'impulsion.

Lorsque l'on suppose que la vitesse de transfert est finie, de nombreuses difficultés mathématiques interviennent et les deux méthodes de résolution du système d'équations de base non linéaires présentées ne sont qu'approximatives. Ces méthodes permettent de représenter correctement, sur un plan qualitatif, le comportement de l'impulsion lorsque la quantité injectée varie. Cependant, plus que l'erreur résultant des approximations d'ordre mathématique faites au cours du calcul, il faut souligner le désaccord entre ces méthodes et l'expérience, en ce qui concerne "l'élargissement" de l'impulsion, c'est-à-dire essentiellement la variation du moment d'ordre 2. Les deux méthodes (de même qu'un calcul effectué comme indiqué dans la section (IV, 1°) de ce chapitre), conduisent à prévoir une décroissance de la variance quand la taille de l'échantillon augmente, ce qui est en contradiction avec l'expérience. Les pics ont en effet de plus en plus tendance à "s'élargir" et à "traîner", quand le volume injecté s'accroît. Ce fait, qui est mis en évidence par la figure (3,2) et qui apparaîtrait encore plus nettement dans le cas d'une isotherme non linéaire ou de l'injection d'un soluté liquide, ne peut être imputé, du moins dans le cas d'un soluté gazeux, à une croissance éventuelle de la variance du pic d'entrée avec la taille de l'échantillon. Il faut donc en conclure, de ce point de vue, à une insuffisance du modèle différentiel.

2°/ DEVELOPPEMENTS ULTERIEURS.

Des études, entreprises dans deux domaines différents, semblent susceptibles de pallier les difficultés et insuffisances qui viennent d'être soulignées.

En ce qui concerne les difficultés intervenant dans la résolution mathématique du système aux dérivées partielles, il faut signaler le traitement de RHEE et AMUNDSON (85, 86). Ces auteurs introduisent la notion de couche de choc, dont l'existence est démontrée par ailleurs, qui correspond à un profil asymptotique constant se déplaçant à vitesse constante dans un système de référence mobile. Ce profil, solution d'une équation différentielle, a été étudié dans le cas d'une vitesse de transfert finie et d'une diffusion axiale non nulle. (Dans le cas simple où l'équilibre est instantané et la diffusion axiale négligeable, le profil est identique à la discontinuité mise en évidence dans la

section III de ce chapitre). Cette notion de couche de choc n'a été appliquée qu'au cas de la chromatographie frontale. Il serait souhaitable d'envisager la prédiction du front d'une impulsion en chromatographie d'élution par un profil de ce type ; la partie diffuse du pic, qui correspond à des conditions voisines de l'équilibre, pourrait alors être prédite par la méthode des caractéristiques.

Dans le domaine de l'analyse fondamentale du processus chromatographique, il faut souligner les travaux de GIDDINGS (26, 28), qui propose une extension de sa théorie stochastique, en considérant plusieurs types de sites d'adsorption. Chaque type est caractérisé par deux constantes analogues aux constantes k_a et k_d déjà utilisées. Cette méthode permet de prédire "la traînée". Malheureusement, elle se heurte également à de nombreuses difficultés mathématiques.

3°/ CONCLUSION.

Il résulte de ce qui précède que l'étude de la forme de l'impulsion doit être poursuivie pour parvenir à une méthode de prédiction précise, qui serait particulièrement utile en chromatographie analytique.

En ce qui concerne le degré de l'approximation faite au chapitre précédent pour la prédiction du temps de rétention, deux remarques peuvent être faites :

- la méthode présentée au cours de cette étude, qui comporte l'assimilation de l'impulsion à une courbe gaussienne, ne peut permettre de calculer de façon satisfaisante les moments d'ordre supérieur à l'unité. La distribution de GAUSS semble être, pour ce calcul, une mauvaise représentation de l'impulsion.

- Dans le cas où l'on se limite à la prédiction du temps de rétention, l'assimilation à une courbe gaussienne est favorable essentiellement pour des systèmes obéissant à une isotherme linéaire. La dissymétrie de l'impulsion est alors peu sensible au volume injecté. Pour des systèmes s'écartant nettement de l'idéalité thermodynamique, cette dissymétrie augmente avec la taille de l'échantillon, et, pour des injections importantes, on peut s'attendre à un écart entre l'expérience et la théorie présentée au chapitre III.

CHAPITRE V

C H A P I T R E V

ETUDE THERMODYNAMIQUE DES MELANGES DE PARAFFINES

I - INTRODUCTION.

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

III - ENTHALPIES D'EXCES.

IV - ENTROPIES D'EXCES.

V - COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

1°/ TRAVAUX ANTERIEURS

2°/ APPLICATION DE LA THEORIE DE FLORY-HILDEBRAND AUX COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

VI - CONCLUSION.

C H A P I T R E V

I - INTRODUCTION.

Ce chapitre est une étude de l'ensemble des données relatives aux fonctions d'excès des mélanges de paraffines linaires. Ces données résultent de mesures d'équilibres liquide-vapeur par des méthodes statiques et dynamiques et de mesures chromatographiques.

La section V du chapitre II a montré qu'il était difficile d'évaluer l'incertitude affectant les grandeurs thermodynamiques obtenues par chromatographie gaz-liquide, en raison du nombre important de paramètres dont dépend une mesure. Certains de ces paramètres, essentiellement le volume injecté, ont été étudiés dans ce mémoire, mais des facteurs tels que l'imprégnation, l'adsorption du soluté, restent encore à préciser.

Cependant, afin d'examiner de manière globale la validité de la méthode chromatographique, une revue critique de l'ensemble des données de coefficients d'activité à dilution infinie ou de constantes de HENRY de la littérature est présentée dans ce chapitre et le suivant. La comparaison entre elles de ces données permet d'en examiner la cohérence.

Une distinction préalable a été faite entre systèmes non polaires (essentiellement paraffiniques) et systèmes polaires. Cette distinction est justifiée, au cours de ces chapitres, par la nature des problèmes qui apparaissent, différents pour l'une ou l'autre famille.

La revue critique de ces données permet également de confronter les résultats expérimentaux aux théories ou corrélations communément appliquées dans ce domaine, de discuter en particulier la validité des théories dont les bases ont été établies par FLORY (21) et HILDEBRAND (45). Elle permet de mettre à jour la synthèse des données récemment établie par ROWLINSON (88). Ses conclusions sont confirmées en ce qui concerne les volumes d'excès qui sont toujours négatifs, (l'étude des volumes d'excès n'est donc pas reprise dans ce travail) mais doivent être discutées pour l'enthalpie, l'entropie d'excès et les coefficients d'activité à dilution infinie.

II - ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

Ce chapitre fait suite à une étude bibliographique complète concernant les fonctions thermodynamiques d'excès des mélanges d'hydrocarbures paraffiniques ou non. Cette bibliographie est disponible et peut être consultée à l'INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE.*

III - ENTHALPIES D'EXCES.

Les résultats concernant les enthalpies d'excès des mélanges de paraffines ont été représentés à l'aide de corrélations très simples.

Les courbes portées sur la figure (5,1) représentent à 20°C, 51°C, 76°C l'enthalpie d'excès pour un mélange équimolaire en fonction de la différence d'atomes de carbone entre les deux constituants. Elles dont apparaître une relation linéaire entre ces deux quantités, au-delà d'une certaine abscisse. La pente de ces droites diminue lorsque la température augmente. L'extrapolation à des mélanges de molécules voisines n'est pas possible, étant donné le peu de résultats expérimentaux.

Toutefois, il apparaît clairement, notamment à 76°C, que les enthalpies de mélange deviennent négatives. L'existence d'enthalpies négatives relatives au mélange hexane-hexadécane à 75°C et 100°C est confirmée par d'autres mesures trop peu précises pour figurer sur ce graphique (23).

La décroissance de l'enthalpie d'excès en fonction de la température est mise en évidence, pour un mélange équimolaire hexane-hexadécane par la figure (5,2).

De nombreux travaux antérieurs ont porté sur l'application du principe de congruence tel que l'ont défini BRONSTED et KOEFOED (5) aux quantités thermodynamiques d'excès et en particulier aux enthalpies de mélange. Ce principe conduit à représenter l'enthalpie d'excès par l'expression :

$$H_p^E = B\,(n_1 - n_2)^2\, x_1\, x_2 \qquad [5,1]$$

---

* LENOIR J.Y., MAFFIOLO G., RENON H. et VIDAL J.,
Etude bibliographique des fonctions d'excès des mélanges d'hydrocarbures,
rapport I.F.P. n° 17 962, Mars 1971.

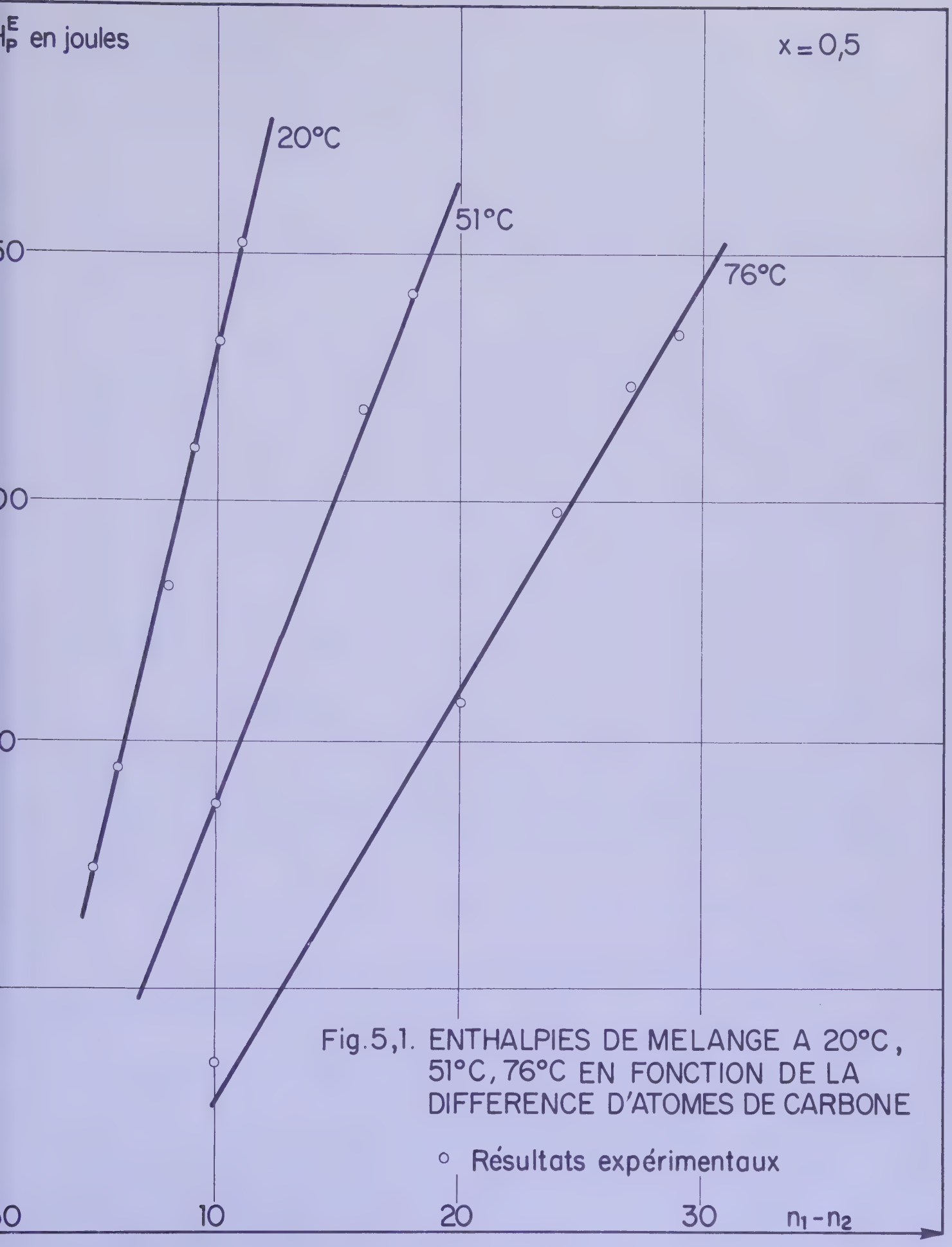


Fig.5,1. ENTHALPIES DE MELANGE A 20°C, 51°C, 76°C EN FONCTION DE LA DIFFERENCE D'ATOMES DE CARBONE

○ Résultats expérimentaux

x_1 et x_2 représentent les fractions molaires des deux constituants de mélange, n_1 et n_2 les nombres respectifs d'atomes de carbone, B une constante universelle qui ne dépend que de la température. L'application d'un tel principe a donné tout d'abord des résultats satisfaisants aux environs de la température ambiante (30), (44), (99). Cependant le développement des mesures expérimentales à des températures plus élevées a montré que les courbes représentant la chaleur de mélange en fonction de la fraction molaire d'un constituant présentait parfois des allures sigmoïdes (99), ce qui est en désaccord avec les résultats prédits par la formule [5,1] .

La théorie des solutions régulières, telle qu'elle a été établie par HILDEBRAND et SCOTT (45), utilisant la notion de paramètres de solubilité permet, connaissant les volumes molaires des constituants et leurs énergies cohésives de prédire les enthalpies de mélange. Cette théorie s'applique à des mélanges binaires dont les constituants non polaires ont des volumes molaires voisins ; elle suppose le volume d'excès nul et l'entropie d'excès nulle. La symétrie des molécules est sphérique et leur répartition dans la solution est aléatoire. Cette théorie peut être établie de différentes manières, mais il semble intéressant de la présenter de manière inhabituelle, en utilisant comme point de départ, les équations de thermodynamique statistique faisant appel à la notion de fonctions de distribution et de dégager au cours du calcul les hypothèses mises en jeu.

On considère donc un mélange binaire de N_1 molécules du constituant 1 (le solvant) de volume molaire v_1 et de N_2 molécules du constituant 2 (le soluté) de volume molaire v_2. Le terme N, somme de N_1 et N_2, est égal au nombre d'AVOGADRO. Soient x_1, x_2 et φ_1, φ_2 les fractions molaires et les fractions volumiques. On suppose que le volume d'excès est nul. Le volume v_m de la solution est donc :

$$v_m = x_1 v_1 + x_2 v_2 \qquad [5,2]$$

Par analogie avec la théorie du corps pur (88), l'énergie interne du mélange à volume constant est alors :

$$\left.\begin{aligned} U_{mél.} = 2\pi \Big\{ & N_1 \int_o^\infty \rho_1 \, g_{11}(r) \, u_{11}(r) \, r^2 \, dr \\ + N_1 \int_o^\infty & \rho_2 \, g_{12}(r) \, u_{12}(r) \, r^2 \, dr + N_2 \int_o^\infty \rho_2 \, g_{22}(r) \, u_{22}(r) \, r^2 \, dr \\ + N_2 \int_o^\infty & \rho_1 \, g_{21}(r) \, u_{21}(r) \, r^2 \, dr \end{aligned}\right\} \qquad [5,3]$$

Dans cette relation, ρ_j est la densité macroscopique du corps pur j :

$$\rho_j = \frac{N_j}{v_j} \qquad [5,4]$$

g_{ij} représente la fonction de distribution radiale du constituant j autour du constituant i, et le terme $(\rho_j\ g_{ij}\ (r))$ la probabilité de trouver une molécule j à une distance comprise entre r et (r + dr) d'une molécule i fixée dans l'espace.

La relation [5,3] suppose une symétrie sphérique des molécules, tant du point de vue géométrique que du point de vue énergétique. En faisant l'hypothèse suivante :

$$g_{12}(r) = g_{21}(r) \qquad [5,5]$$

on obtient : $U_{mél} = \frac{2\pi}{v_m} \left\{ N_1^2 \int_o^\infty g_{11}(r)\ u_{11}(r)\ r^2\ dr \right.$

$$\left. + \ 2\ N_1\ N_2 \int_o^\infty g_{12}(r)\ u_{12}(r)\ r^2\ dr \ + \ N_2^2 \int_o^\infty g_{22}(r)\ u_{22}(r)\ dr \right\} \qquad [5,6]$$

L'énergie interne du constituant 1 pur est donnée par la relation :

$$U_1 = -\ Ec_1 = 2\pi \frac{N^2}{v_1} \int_o^\infty g_{11}^o\ (r)\ u_{11}(r)\ r^2\ dr \qquad [5,7]$$

$g_{11}^o\ (r)$ est la fonction de distribution du corps pur 1, et Ec_1 son énergie de cohésion. L'énergie de mélange est alors :

$$U_v^m = U_{mél} - x_1 U_1 - x_2 U_2 \qquad [5,8]$$

$$U_v^m = 2\pi\ N^2 v_m \left\{ \frac{\varphi_1^2}{v_1^2} \int_o^\infty u_{11}(r) \left[g_{11}(r) - g_{11}^o(r) \right] r^2\ dr \right.$$

$$+ \ \frac{\varphi_2^2}{v_2^2} \int_o^\infty u_{22}(r) \left[g_{22}(r) - g_{22}^o(r) \right] r^2\ dr \ + \ \varphi_1\ \varphi_2 \left[-\frac{1}{v_1^2} \int_o^\infty u_{11}(r)\ g_{11}(r)\ r^2\ dr \right.$$

$$\left. \left. - \ \frac{1}{v_2^2} \int_o^\infty u_{22}(r)\ g_{22}^o(r)\ r^2\ dr \ + \ \frac{2}{v_1\ v_2} \int_o^\infty u_{12}(r)\ g_{12}(r)\ r^2\ dr \right] \right. \qquad [5,9]$$

Si l'on suppose que les molécules sont de taille peu différente et qu'elles obéissent à des potentiels du type :

$$u_{ij}(r) = \varepsilon_{ij}\, f\left(\frac{r}{\sigma_{ij}}\right) \qquad [5,10]$$

il devient raisonnable d'admettre les relations suivantes :

$$g^{o}_{ii}(r) = g_{ii}(r) = g\left(\frac{r}{\sigma_{ii}}\right) \qquad [5,11]$$

$$g_{12}(r) = g\left(\frac{r}{\sigma_{12}}\right) \qquad [5,12]$$

Ces relations permettent d'écrire l'énergie interne sous la forme :

$$U^{m}_{v} = \varphi_1\, \varphi_2\, v_m \left\{ \frac{Ec_1}{v_1} + \frac{Ec_2}{v_2} + \frac{2\pi}{v_1 v_2} \int_o^{\infty} u_{12}(r)\, g_{12}(r)\, r^2\, dr \right\} \qquad [5,13]$$

$$U^{m}_{v} = \varphi_1\, \varphi_2\, v_m \left\{ \frac{2\,\varepsilon_{12}\sigma^3_{12}}{v_1\, v_2} - \frac{\varepsilon_{11}\sigma^3_{11}}{v_1^2} - \frac{\varepsilon_{22}\sigma^3_{22}}{v_2^2} \right\} x$$

$$x\ \ 2\pi N^2 \int_1^{\infty} f(y)\ .\ g(y)\ .\ y^2\, dy \qquad [5,14]$$

En adoptant les règles de mélange suivantes :

$$\varepsilon_{12} = \sqrt{\varepsilon_{11}.\ \varepsilon_{22}} \qquad [5,15]$$

$$\sigma_{12} = \sqrt{\sigma_{11}.\ \sigma_{22}} \qquad [5,16]$$

l'énergie interne de mélange s'écrit finalement :

$$U^{m}_{v} = \varphi_1\, \varphi_2\, v_m \left(\sqrt{\frac{Ec_1}{v_1}} - \sqrt{\frac{Ec_2}{v_2}} \right)^2 \qquad [5,17]$$

L'expression traduisant la racine carrée de la densité d'énergie cohésive, notée λ_i, est appelée paramètre de solubilité. Si l'on confond

l'énergie interne U_v^m à volume constant, avec l'enthalpie de mélange H_p^E à pression constante, on retrouve l'expression habituelle de la théorie des solutions régulières :

$$H_p^E = \varphi_1 \varphi_2 v_m (\lambda_1 - \lambda_2)^2 \qquad [5,18]$$

La figure (5,2) montre que cette théorie appliquée à diverses températures, au cas particulier des enthalpies d'excès du mélange équimolaire hexane-hexadécane ne permet pas de représenter les valeurs expérimentales de façon satisfaisante. Il faut en outre remarquer que la relation [5,18] ne permet pas d'obtenir des valeurs négatives pour l'enthalpie de mélange, et ne peut prédire une allure sigmoïde pour cette enthalpie.

Il convient de souligner toutefois, qu'en toute rigueur, la théorie de HILDEBRAND s'applique aux énergies internes d'excès à volume constant. Il est donc nécessaire, pour prédire les enthalpies d'excès à pression constante H_p^E d'introduire un terme correctif. WILLIAMSON (108) établit l'expression suivante :

$$U_p^E = H_p^E - T \cdot \frac{\alpha T}{\beta p} V_p^E \qquad [5,19]$$

α_T et β_p sont respectivement le coefficient d'expansion thermique et la compressibilité isotherme du mélange, supposés indépendants de la variation de volume ; V_p^E est le volume d'excès à pression constante, supposé faible devant le volume v_m du mélange. Certains auteurs (95), (100) ont calculé, à l'aide de l'expression [5,19], et des résultats expérimentaux d'enthalpie de mélange à pression constante, l'énergie interne d'excès à volume constant.

STOECKLI (95) obtient un accord satisfaisant, en comparant ses valeurs à celles prédites par la théorie des solutions régulières, pour une dizaine de mélanges équimolaires, à 20°C. Néanmoins, ce résultat a été acquis à l'aide de corrélations reliant l'énergie cohésive et le volume molaire au nombre d'atomes de carbone du constituant. Le calcul du terme $\left(T \frac{\alpha T}{\beta_p} V_p^E\right)$ est repris dans ce travail pour le mélange hexane-hexadécane, à partir de valeurs expérimentales de α, β, V_p^E données par DIAZ PEÑA (17). Les valeurs calculées de l'enthapie d'excès à pression constante ont été portées sur la figure (5,2).

Il apparaît nettement, notamment à 20°C, un désaccord avec les valeurs expérimentales. La différence avec les calculs de STOECKLI (95) provient du calcul des paramètres de solubilité. Cette étude permet cependant d'obtenir le sens de

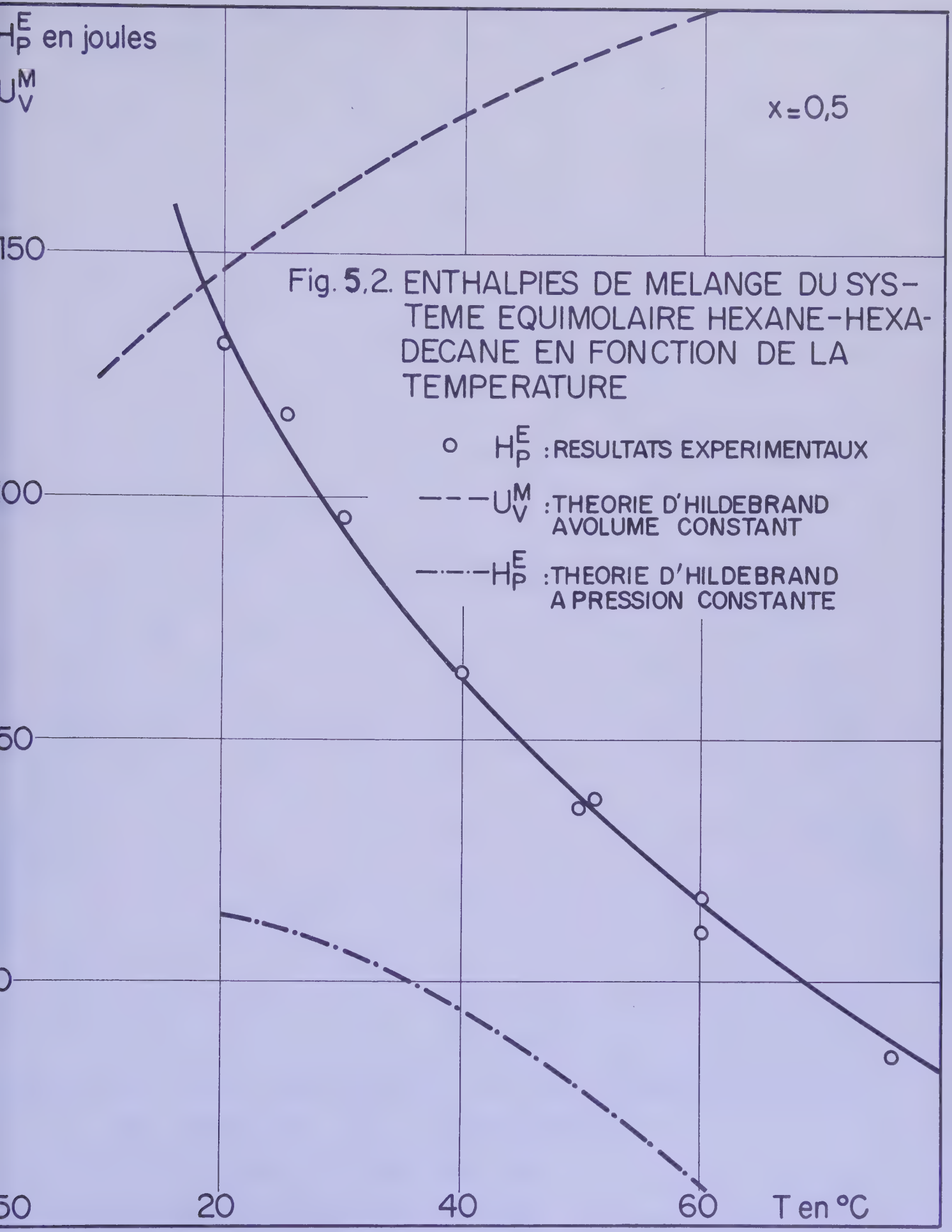


Fig. 5.2. ENTHALPIES DE MELANGE DU SYSTEME EQUIMOLAIRE HEXANE-HEXADECANE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

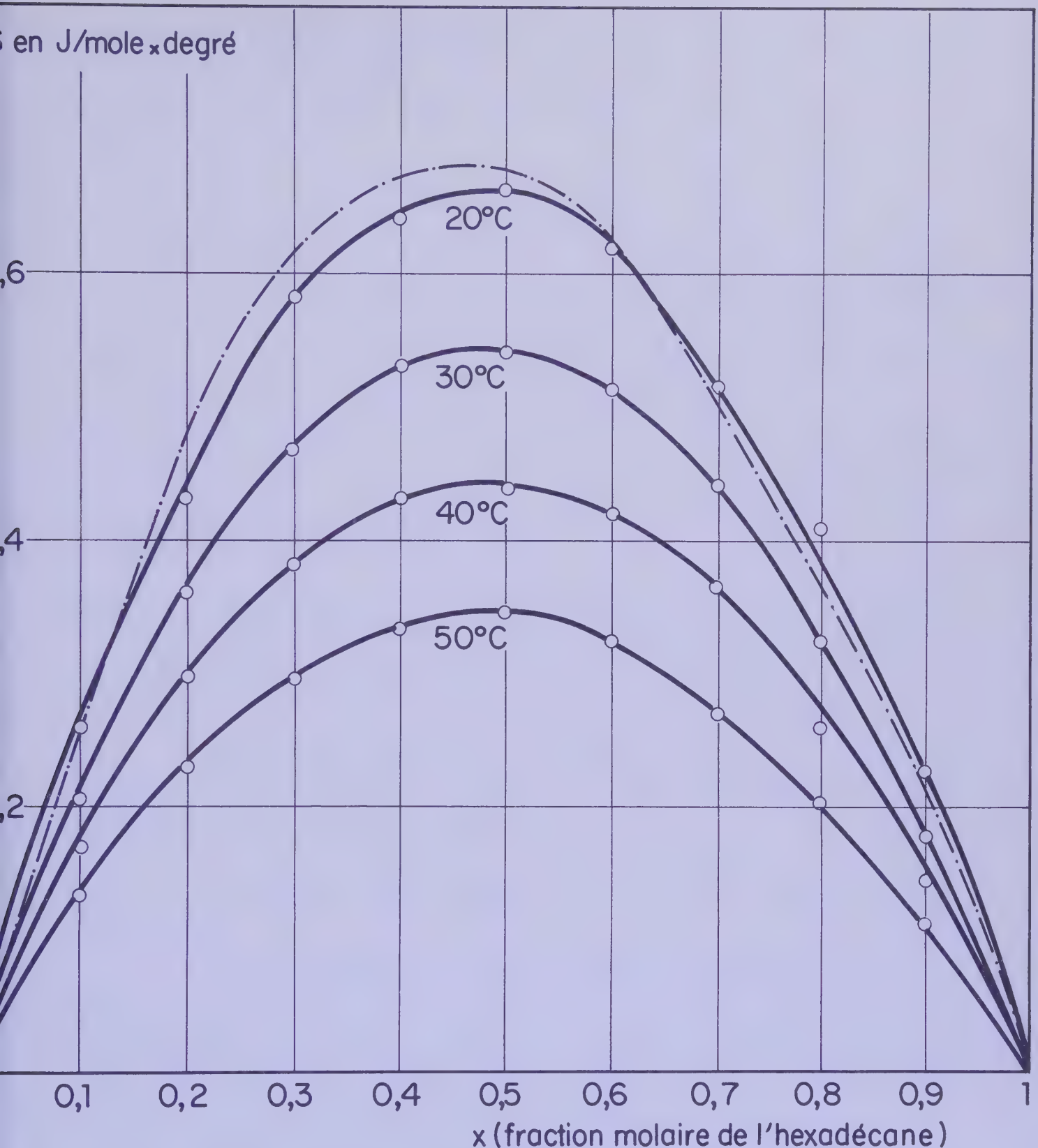


Fig.5,3. ENTROPIE D'EXCES DU SYSTEME HEXANE-HEXADECANE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

○ S_P^E : POINTS EXPERIMENTAUX (80)

—·—·— S_V^E : THEORIE DE FLORY-HUGGINS

variation de l'enthalpie d'excès avec la température, et de mettre en évidence l'importance du terme $\left(T \frac{\alpha_T}{\beta_p} V_p^E \right)$; ce terme, dans le cas général, reste difficile à calculer, les paramètres α_T et β_p étant rarement connus.

IV - ENTROPIES D'EXCES.

Les données expérimentales concernant l'entropie d'excès des systèmes binaires paraffine-paraffine sont très peu nombreuses, et ne peuvent être déduites avec précision que de la connaissance simultanée, à la même température, de l'enthalpie libre d'HELMHOLZ et de l'enthalpie d'excès.

L'ensemble de ces données montre que, pour des températures proches de 20°C, l'entropie d'excès est toujours positive. Il faut toutefois signaler que cette entropie, pour le mélange méthane-propane à 100°K, est négative dans tout le domaine de concentrations (14).

Les résultats expérimentaux de Mc GLASHAN (29), obtenus à pression constante, permettent de déduire l'entropie d'excès S_p^E du mélange hexane-hexadécane à 20°C, 30°C, 40°C, 50°C. La figure (6,3) fait apparaître une nette décroissance de S_p^E pour chaque concentration, en fonction de la température.

Ces résultats expérimentaux peuvent être, par ailleurs, comparés aux valeurs prédites par la théorie de FLORY (21). D'après cette théorie, l'entropie molaire d'excès est donnée par l'expression :

$$S_p^E = - R \sum_i x_i \, \mathrm{Ln} \left(\frac{\varphi_i}{x_i} \right) \qquad [5,20]$$

L'entropie calculée à partir de l'expression [5,20] , appliquée au mélange hexane-hexadécane, ne varie pas de façon significative entre 20°C et 50°C, le rapport des volumes molaires demeurant pratiquement constant. La figure (5,3) permet de constater que l'expression de FLORY ne rend pas compte de la variation importante de l'entropie d'excès avec la température.

Il faut signaler que cette théorie suppose que le volume d'excès est nul. Elle doit donc permettre de prédire des entropies à volume constant, et non des entropies à pression constante. WILLIAMSON (95) relie ces deux quantités par l'expression :

$$S_v^E = S_p^E - \frac{\alpha_T}{\beta_p} V_p^E \qquad [5,21]$$

Etant donné le peu de valeurs expérimentales de α_T et β_p, il reste néanmoins difficile, comme dans le cas de l'enthalpie d'excès, d'évaluer le terme $\left(\frac{\alpha_T}{\beta_p} V_p^E \right)$.

V - COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

1°/ TRAVAUX ANTERIEURS.

Le principe de congruence de BRONSTED (5) permet de donner une expression du coefficient d'activité d'un soluté 2 dans un solvant 1, en fonction de leur nombre respectif d'atomes de carbone :

$$\text{Ln } \gamma_{21} = D\,(n_2 - n_1)^2\, x_1^2 \qquad [5,22]$$

D est une constante ne dépendant que de la température et de la pression. YOUNG (109) montre que la confrontation de l'expérience est peu satisfaisante. Il faut remarquer que l'expression [5,22] considérée à température constante et solvant fixé (n_1 constant) ne permet pas d'obtenir un changement de signe de (Ln γ_{21}) lorsque n_2 varie, changement que l'on observe expérimentalement.

YOUNG (11), (12), (19), (109), utilise pour le calcul du coefficient d'activité à dilution infinie une théorie reposant sur le traitement statistique développé par GUGGENHEIM (34). Cette théorie conduit à une bonne représentation d'un assez grand nombre de valeurs expérimentales du coefficient d'activité à dilution infinie. Cependant son domaine d'application a été limité aux déviations négatives à l'idéalité.

2°/ APPLICATION DES THEORIES DE FLORY ET DE HILDEBRAND AUX COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE.

Les études précédentes concernant l'enthalpie d'excès et l'entropie d'excès ont montré que les théories respectivement de HILDEBRAND et de FLORY, applicables en toute rigueur à volume constant, ne permettent pas de représenter de manière satisfaisante les valeurs expérimentales obtenues à pression constante. Les expressions de l'enthalpie libre d'excès à pression constante et l'enthalpie libre d'excès d'HELMHOTLZ à volume constant s'écrivent :

$$G_p^E = H_p^E - T \cdot S_p^E \qquad [5,23]$$

$$A_v^E = U_v^E - T \cdot S_v^E \qquad [5,24]$$

Les équations [5,19] et [5,21] obtenues par WILLIAMSON permettent d'établir, compte tenu des hypothèses faites, l'égalité des quantités G_p^E et A_v^E.

$$G_p^E = A_v^E \qquad [5,25]$$

Il est donc correct de confronter les valeurs expérimentales d'enthalpie libre d'excès à pression constante à des valeurs d'enthalpie libre d'HELMHOTLZ à volume constant.

Les différences entre l'énergie interne d'excès à volume constant calculée par l'expression de HILDEBRAND et l'enthalpie d'excès expérimentale à pression constante d'une part, et d'autre part l'effet entropique à volume constant calculé par la théorie de FLORY et l'effet entropique à pression constante expérimental, pour le mélange équimolaire hexane-hexadécane ont été portées, pour diverses températures, dans le tableau (5,1).

Ce tableau fait apparaître une compensation partielle des erreurs, lorsqu'on applique simultanément les deux théories. Ces deux théories peuvent donc donner de bons résultats pour la prévision des coefficients d'activité à dilution infinie des mélanges paraffine-paraffine.

La formule donnant les coefficients d'activité à dilution infinie s'écrit :

$$\text{Ln } \gamma_{21}^{\infty} = \frac{v_2}{RT}\left(\lambda_1 - \lambda_2\right)^2 + \text{Ln } \frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_2}{v_1} \qquad [5,26]$$

Elle fait apparaître les volumes molaires et les paramètres de solubilité des deux constituants. Si la connaissance des volumes molaires ne pose généralement aucun problème, il n'en est pas de même des paramètres de solubilité, ou plus exactement des énergies cohésives.

Certains auteurs (11), (12), (19), (109) calculent ces paramètres à l'aide des énergies de vaporisation :

$$\lambda_i = \left(\frac{Hv_i - RT}{v_i} \right)^{1/2} \qquad [5,27]$$

Pour les hydrocarbures lourds, les énergies de vaporisation sont obtenues par extrapolation. Cette méthode ne semble pas conduire à un accord complet avec les valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie. Pour déterminer les énergies cohésives, les données de tension de vapeur présentées par ROSSINI (87) à 25°C ont été utilisées et corrigées en raison de la non idéalité en phase vapeur. Dans d'autres cas, l'énergie cohésive a été obtenue à l'aide d'une théorie (62) permettant de relier cette énergie à la structure de l'hydrocarbure.

Les courbes calculées ont été tracées sur la figure (5,4). Elles font apparaître les variations des coefficients d'activité à dilution infinie pour un même solvant en fonction du nombre d'atomes de carbone du soluté. Quelques solvants ont été choisis, respectivement le propane, le butane, le nonane, l'eicosane et l'hexatriacontane afin d'illustrer les déformations de ces courbes avec la longueur de la chaîne du solvant. Le tableau (5,2) donne les valeurs des paramètres de soluté et des volumes molaires à 25°C utilisés pour ces calculs.

Les comparaisons avec les mesures expérimentales ont été faites sur les figures (5,5), (5,6), (5,7), (5,8). Les valeurs expérimentales des coefficients d'activité à dilution infinie ont été regroupées à partir de la bibliographie (5), (11), (12), (43). D'autre part, les mesures de volumes de rétention spécifique en chromatographie gaz-liquide (72), (93) et de constantes de HENRY (41), (59), (66), (69) ont permis le calcul de coefficients d'activité à dilution infinie. Dans ce dernier cas, le calcul de la fugacité de référence a été effectué comme il est indiqué au chapitre II.

Les figures (5,5), (5,6), (5,7) illustrent la variation du coefficient d'activité à dilution infinie, pour un soluté fixé en fonction du nombre d'atomes de carbone du solvant. La figure (5,8) illustre la variation du coefficient d'activité à dilution infinie pour un solvant donné en fonction du nombre d'atomes de carbone du soluté.

Les courbes ainsi tracées mettent en évidence des déviations positives à l'idéalité et prouvent, contrairement aux conclusions de ROWLINSON, que l'enthalpie libre d'excès prend des valeurs positives, en particulier pour les systèmes à soluté léger. Ceci est d'ailleurs confirmé par les valeurs de l'enthalpie libre d'excès mesurées à 100°K par CUTLER et MORRISON (14) pour le système méthane-propane.

Tableau (5,1)

Température en °C	$U_P^E - H_P^E$ en Joules	$-T(S_V^E - S_P^E)$ en Joules
20	11	- 6
30	68	- 42,5
40	114	- 75
50	152	- 108

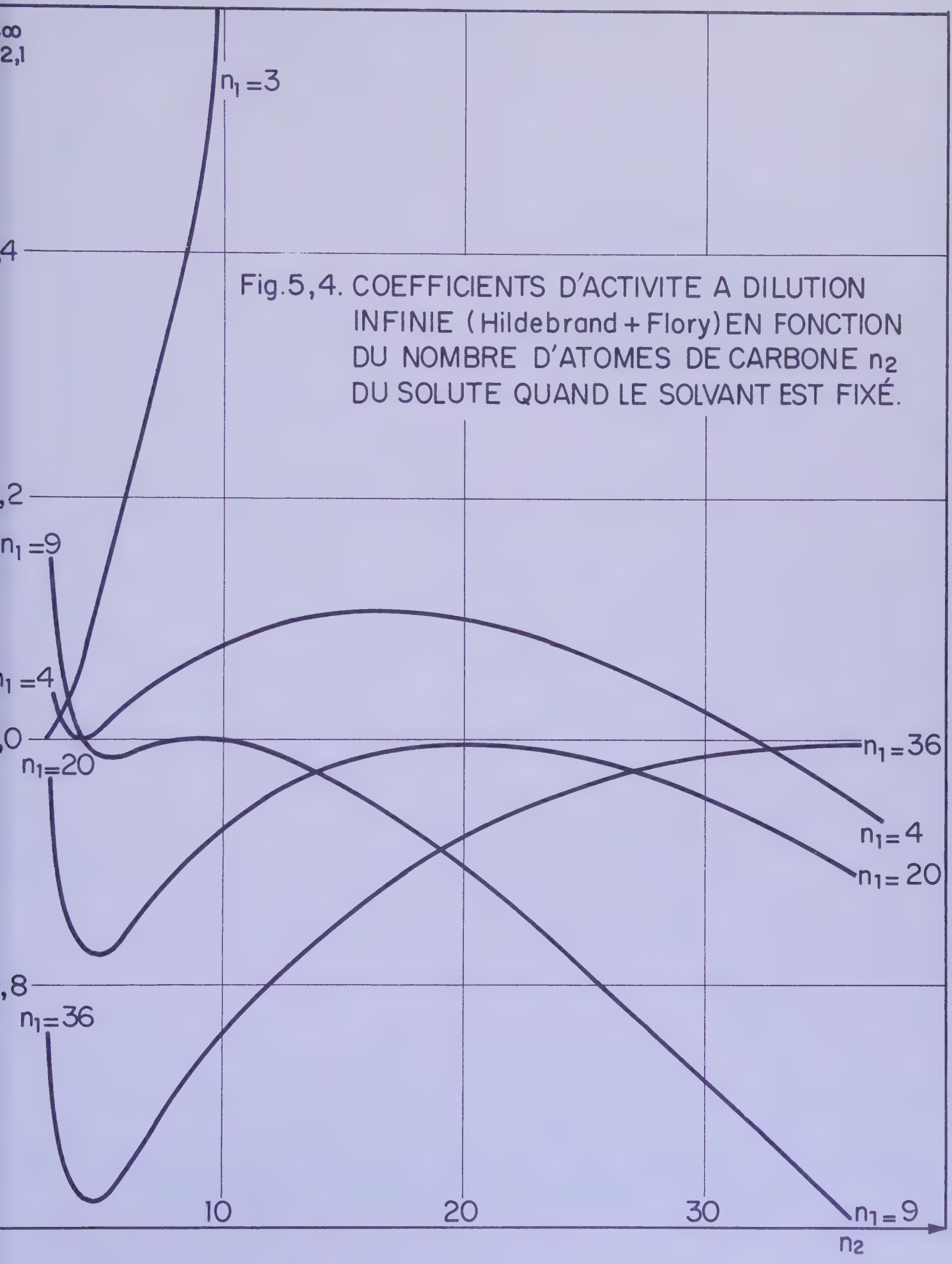


Fig.5,4. COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE (Hildebrand + Flory) EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE n_2 DU SOLUTE QUAND LE SOLVANT EST FIXÉ.

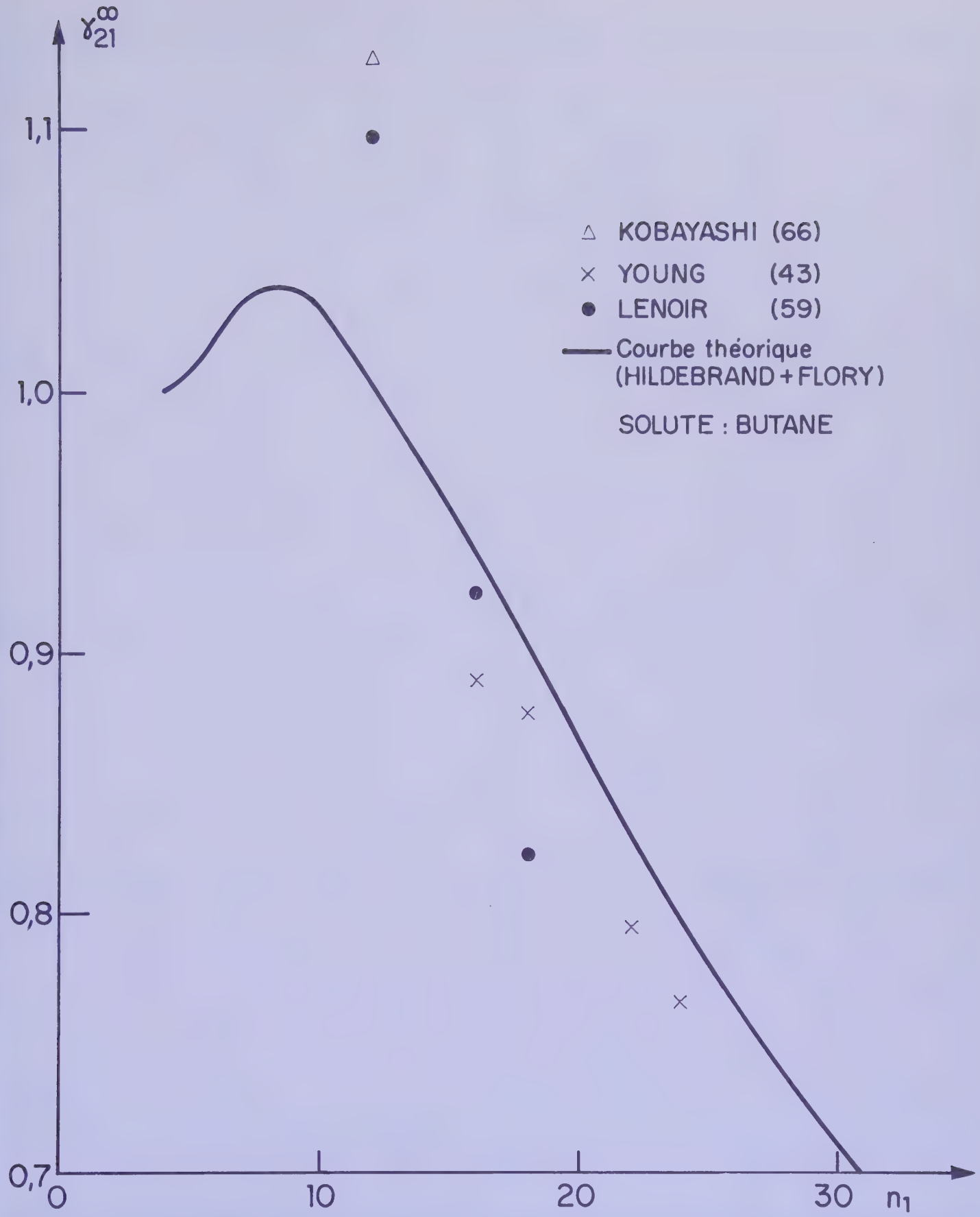


Fig. 5,5. COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE DU SOLVANT

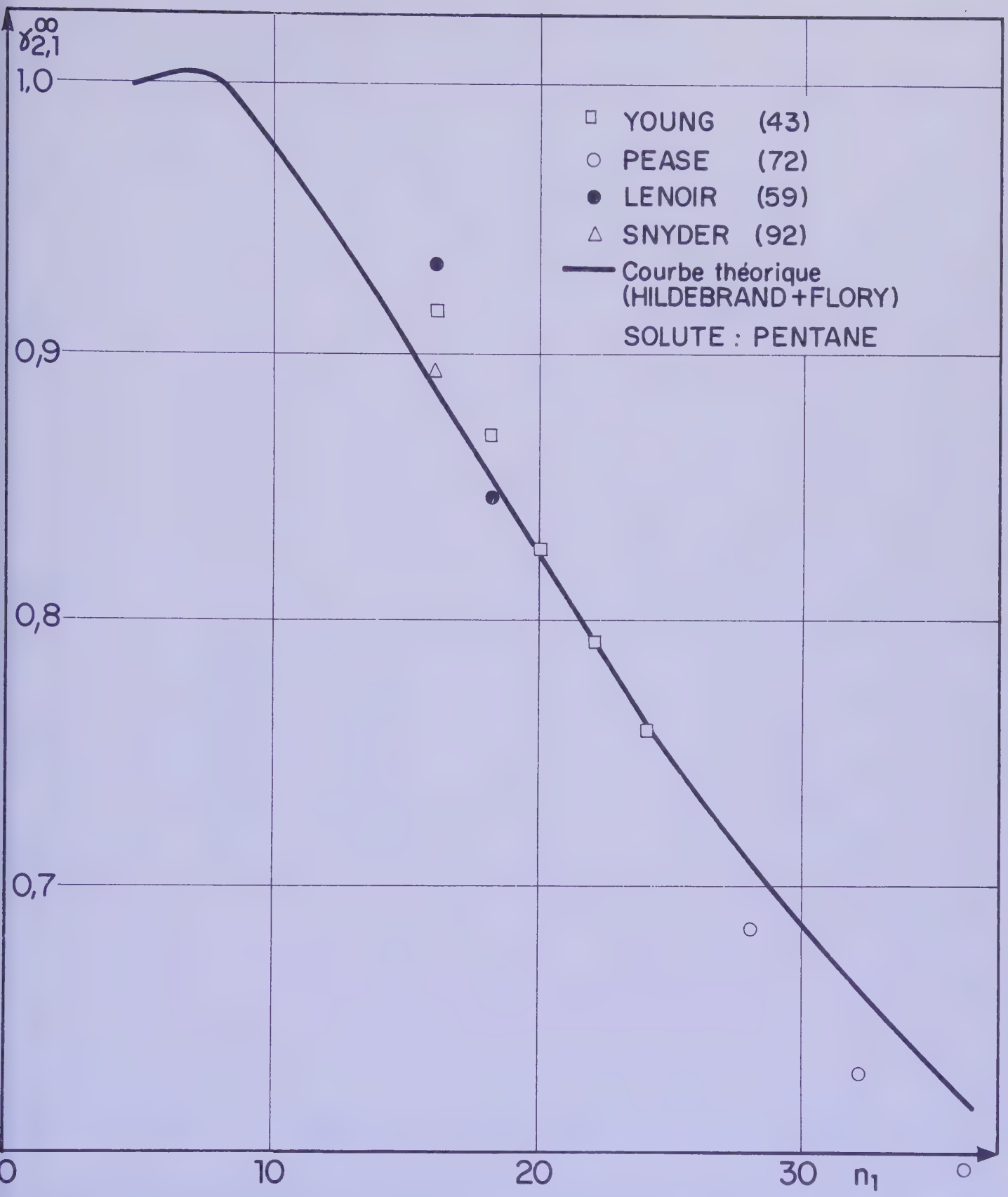


Fig.5,6. COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOME DE CARBONE DU SOLVANT.

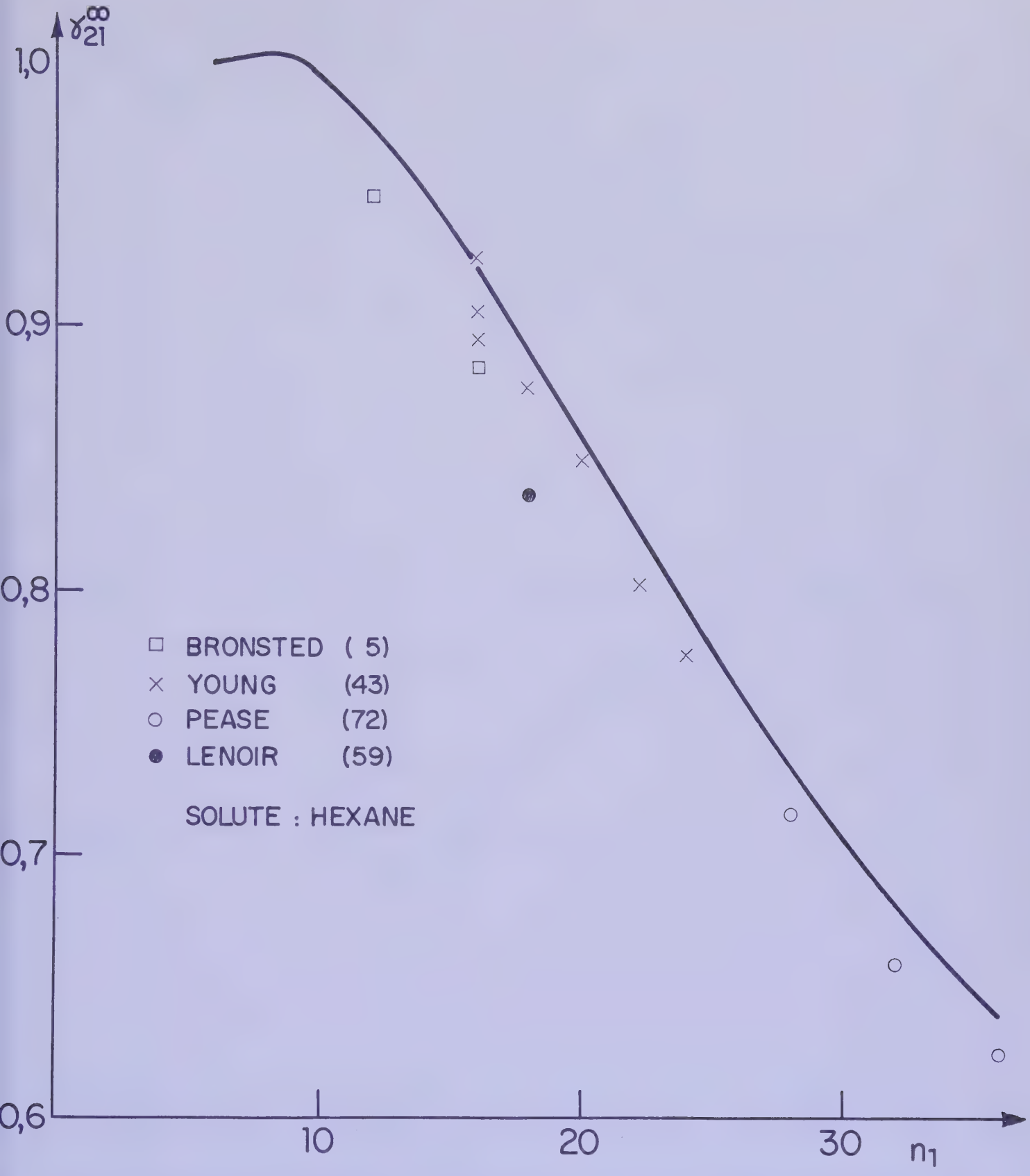


Fig.5,7. COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE DU SOLVANT.

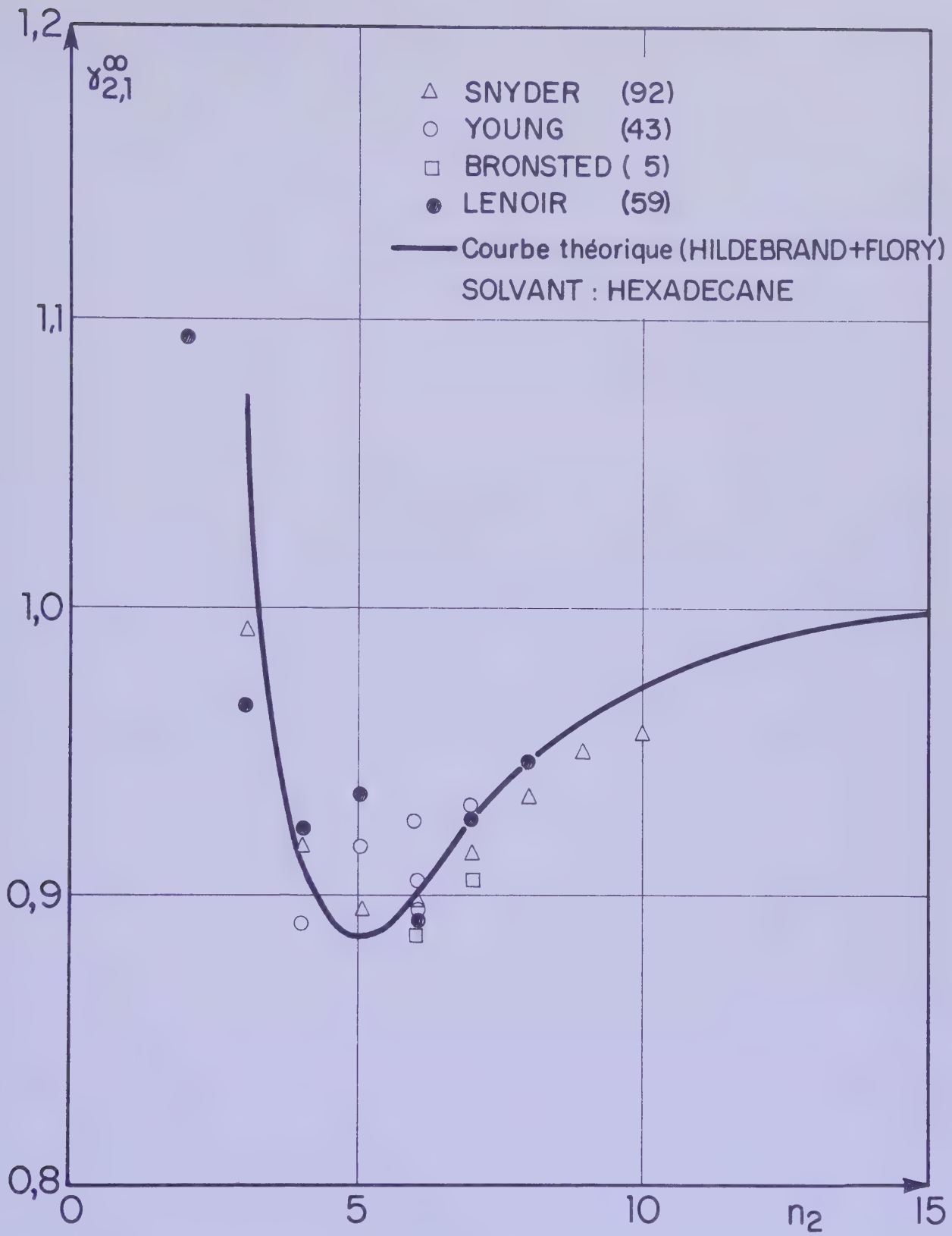


Fig. 5,8. COEFFICIENT D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE EN FONCTION DU NOMBRE D'ATOMES DE CARBONE DU SOLVANT

Tableau (5,2)

Paraffines	Propane	Butane	Nonane	Eicosane	Hexa-triacontane
λ	6,16	6,72	7,66	8,23	8,49
V	89,48	101,43	179,67	359,40	620,20

Il convient enfin de signaler que l'enthalpie libre d'excès varie peu avec la température (29) et que les coefficients d'activité à dilution infinie, a la différence des entropies d'excès et enthalpies d'excès à pression constante, restent pratiquement constants pour des températures voisines de la température ambiante (43).

D'une manière générale, la théorie est en bon accord avec les données de la littérature, même pour des solvants plus lourds qui ne sont pas représentés sur les figures proposées dans ce travail. Elle met en évidence, pour la représentation à soluté constant, des maxima dont l'ordonnées croît lorsque le soluté devient plus léger. Pour la représentation à solvant constant, elle met en évidence des minima dont l'ordonnée décroît lorsque le solvant devient plus lourd, (figure (5,4)).

Dans une étude récente, ROWLINSON (88) signale pour les mélanges paraffine-paraffine l'existence d'enthalpies libres d'excès négatives seulement. L'étude précédente montre que c'est généralement le cas, mais il faut signaler certaines exceptions (14), (59), (66).

La théorie peut donc permettre de prévoir, à partir du terme $\left(\text{Ln } \gamma_{21}^{\infty}\right)$ les allures des courbes d'enthalpies libres d'excès en fonction de la nature des constituants paraffiniques du mélange. C'est ainsi que les courbes représentées sur la figure (5,4) montrent que pour des mélanges binaires contenant du butane l'enthalpie libre d'excès sera positive sur toute l'étendue des concentrations, jusqu'au décane comme second constituant ; sera d'allure sigmoïde (avec des valeurs négatives pour les fractions molaires du butane faibles) jusqu'au dotriacontane comme second constituant ; et toujours négative au delà du dotriacontane.

VI - CONCLUSION.

L'ensemble des résultats de la littérature a permis une analyse qualitative des propriétés thermodynamiques d'excès des mélanges paraffiniques. Les valeurs de l'entropie d'excès, dans la plupart des cas positives, décroissent fortement en fonction de la température. L'enthalpie d'excès, positive vers 20°C, devient négative à plus haute température. Intermédiairement, elle présente une allure sigmoïde.

Les théories de HILDEBRAND et de FLORY, par compensation des écarts respectivement sur l'enthalpie et l'entropie, donnent une représentation satisfaisante des coefficients d'activité à dilution infinie expérimentaux. Elles permettent de conclure que l'enthalpie libre d'excès, peu sensible aux effets de la température, prend selon la nature du système, des valeurs négatives sur toute l'étendue des concentrations, des valeurs totalement positives, ou bien des valeurs tantôt négatives tantôt positives, suivant la composition du mélange.

Il faut signaler d'autre part que l'étude des données de coefficients d'activité à dilution infinie présentées dans la littérature et dans ce travail, permet de conclure favorablement en ce qui concerne l'utilisation de la méthode chromatographique pour les systèmes non polaires. L'ensemble des données de la littérature n'a pu être représenté sur les graphiques illustrant ce chapitre. Néanmoins, le regroupement des données de coefficients d'activité à dilution infinie, ou de constantes de HENRY, leur classement et leur comparaison, ont permis de montrer que l'écart relatif séparant deux mesures était dans le cas le plus défavorable de 6,5 %. L'écart relatif moyen est environ de 3 %. Cet écart est tout à fait satisfaisant.

———

C H A P I T R E VI

C H A P I T R E VI

COEFFICIENTS D'ACTIVITE A DILUTION INFINIE DES HYDROCARBURES DANS LES SOLVANTS POLAIRES

I - PRECISION DES DONNES NECESSAIRES A UNE METHODE DE PREDICTION.

II - INTERPRETATION ET CORRELATIONS.

1°/ RAPPEL DE LA THEORIE DE WEIMER

2°/ CORRELATION PROPOSEE

III - PRECISION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

IV - CONCLUSION.

C H A P I T R E VI

Ce chapitre, comme le précédent, se propose d'examiner la précision que l'on peut attendre des mesures chromatographiques, par comparaison des résultats déjà obtenus dans la littérature. L'examen porte, cette fois, sur les systèmes polaires qui posent un certain nombre de problèmes bien spécifiques. Par ailleurs, une prédiction de ces résultats, de type empirique, s'appuyant sur des données relatives aux corps purs est présentée.

I - PRECISION DES DONNEES NECESSAIRES A UNE METHODE DE PREDICTION.

Les interprétations théoriques des coefficients d'activité à dilution infinie qui s'inspirent des lois des solutions régulières, nécessitent la connaissance des volumes molaires et des énergies cohésives des deux substances ; c'est le cas en particulier de la théorie de WEIMER, qui est examinée dans ce qui suit. Les volumes molaires sont généralement bien connus ; en revanche, en l'état actuel des données disponibles dans la littérature, il n'en est pas de même des énergies cohésives qui sont obtenues à partir des enthalpies de vaporisation ; deux sortes d'erreurs sont alors possibles, l'une dûe à la valeur de l'enthalpie de vaporisation, l'autre au calcul proprement dit de l'énergie cohésive à partir de cette enthalpie.

$$E_c = H_v - \Delta(pv) \qquad [6,1]$$

L'enthalpie de vaporisation des solvants polaires de faible tension de vapeur est généralement mal connue ; son calcul repose dans certains cas sur l'application de la formule de CLAPEYRON à l'aide de l'équation d'ANTOINE dont les coefficients sont soit estimés (104), soit déterminés dans un domaine de températures très différentes.

L'extrapolation des mesures calorimétriques n'est pas moins incertaine ; dans ce cas, cependant, on peut escompter que l'emploi de nouvelles méthodes expérimentales telles que celle mise au point par WADSO (103) permettra d'obtenir des données plus sûres dans le domaine des faibles tensions de vapeur ; ainsi les enthalpies de vaporisation à 25°C de composés tels que les alcools (104) et les amines (105) ont été obtenues avec une erreur inférieure à 100 calories.

De telles données sont peu fréquentes et l'incertitude sur les enthalpies de vaporisation des solvants peu volatils est, actuellement, encore importante.

Pour les paraffines légères et les substances polaires plus volatiles, l'enthalpie de vaporisation est généralement mieux connue. Dans certains cas on constate toutefois des divergences : pour le nitrobenzène, par exemple, la littérature donne les trois valeurs suivantes obtenues à 25°C : 9138 cal. (13), 9147 cal. (51), 8980 cal. (106). Mais le calcul de l'énergie cohésive doit se faire en tenant compte de la non idéalité en phase vapeur ; l'absence de correction peut entraîner une erreur de l'ordre de 200 calories (cas du pentane à 45°C par exemple). Quand cette correction est effectuée, elle repose le plus souvent sur une corrélation portant sur le second coefficient du viriel, corrélation dont la valeur est reconnue dans le cas des hydrocarbures, mais est plus incertaine si on l'applique aux solvants polaires (71), (77).

En résumé, et compte tenu de toutes les erreurs que l'on peut faire, expérimentales et autres, une interprétation théorique qui s'inspire des lois des solutions régulières ne peut prétendre représenter les coefficients d'activité à dilution infinie avec une incertitude inférieure à 20 % environ. Cette incertitude est également celle que l'on peut attendre d'une méthode telle que celle proposée par WEIMER.

II - INTERPRETATIONS ET CORRELATIONS.

De nombreux auteurs se sont intéressés aux prédictions théoriques des coefficients d'activité des paraffines dans les solvants polaires et à leur prédiction : WEIMER (106), NULL (70), PIEROTTI (76).

La plupart des modèles proposés ne sont pas totalement prédictifs et nécessitent la connaissance d'un nombre important de paramètres. La théorie de WEIMER permet cependant de prédire à partir des énergies de cohésion, des volumes molaires et des température critiques, les coefficients d'activité à dilution infinie.

Cette théorie, entièrement prédictive, constitue donc un point de comparaison intéressant.

1°/ RAPPEL DE LA THEORIE DE WEIMER.

WEIMER décompose pour chaque solvant la densité d'énergie cohésive

en deux parties : une partie polaire, une partie non polaire. La partie non polaire est identique à celle qu'aurait l'homomorphe de ce solvant, c'est-à-dire l'hydrocarbure de même forme, de même volume et de même température réduite :

$$\frac{Ec_1}{v_1} = \lambda_1^2 + \tau_1^2 \qquad [6,2]$$

Les quantités Ec_1, v_1, λ_1, τ_1 représentent respectivement l'énergie cohésive, le volume molaire liquide et les paramètres de solubilité polaire et non polaire du solvant. A dilution infinie, l'expression des coefficients d'activité du pentane et de l'hexane dans les solvants polaires est la suivante :

$$\text{Ln } \gamma_{21}^{\infty} = \frac{v_2}{RT} \left[(\lambda_1 - \lambda_2)^2 + 0.208\ \tau_1^2 \right] \qquad [6,3]$$

Les indices 1 et 2 caractérisent respectivement le solvant et le soluté. Cette corrélation ne peut s'appliquer aux composés auto-associés tels que les alcools : son application au système pentane-butanol entraînerait une erreur de 260 %. La présence d'un facteur numérique multiplicatif (égal à 0,208) du terme (τ_1^2) permet de diminuer l'importance de l'erreur sur l'énergie cohésive.

2°/ CORRELATION PROPOSEE.

Les résultats de WEIMER ont été comparés à ceux obtenus à partir d'un raisonnement empirique plus simple faisant appel uniquement à la connaissance de l'énergie de cohésion du solvant polaire, évitant le concept semi-quantitatif de l'homomorphe. L'expression du coefficient d'activité à dilution infinie, donnée par la théorie des solutions régulières, tenant compte également de l'entropie d'excès est la suivante :

$$\text{Ln } \gamma_{21} = \frac{v_2}{RT} (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + \text{Ln } \frac{v_2}{v_1} + 1 - \frac{v_2}{v_1} \qquad [6,4]$$

C_{11} et C_{22} sont les densités d'énergie cohésive du solvant et du soluté ; C_{12} est un terme provenant des intéractions entre molécules de types 1 et 2.

Les mesures expérimentales de coefficients d'activité à dilution infinie présentées dans la littérature ou dans ce travail, ainsi que les données relatives aux corps purs permettent le calcul du terme C_{12}. Ce terme a été corrélé avec la densité d'énergie cohésive du solvant pour une température donnée.

$$C_{12} = b_{12} \frac{Ec_1}{v_1} + c_{12} \sqrt{\frac{Ec_1}{v_1}} + d_{12} \qquad [6,5]$$

Les figures (6,1), (6,2), (6,3) font apparaître pour le butane, le pentane et l'hexane choisis comme solutés, le résultat de cette corrélation appliquée à un grand nombre de solvants. Le tableau (6,1) permet de comparer la précision obtenue par la méthode de WEIMER à celle que l'on peut attendre de la corrélation [6,5] .

III - PRECISION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX.

Les données expérimentales résultent soit d'une extrapolation à dilution infinie de mesures effectuées par des méthodes classiques (15), (24), (68), soit de l'application de la méthode chromatographique (59), (67), (102). Ces données sont trop nombreuses pour être présentées dans ce travail ; cependant leur examen a permis de montrer d'importantes divergences entre les résultats obtenus par divers auteurs, comme l'indique le tableau (6,2). Il apparaît, pour l'ensemble des valeurs, que l'écart moyen est de 15 %, mais peut dépasser 20 % pour des valeurs élevées du coefficient d'activité. Cet écart est dû, en ce qui concerne la méthode chromatographique, aux facteurs déjà soulignés : taille de l'échantillon, adsorption sur le support, non homogénéité du remplissage.

IV - CONCLUSION.

Les méthodes de prédiction du coefficient d'activité à dilution infinie d'une soluté hydrocarboné dans un solvant polaire, telles que la méthode de WEIMER, ou la corrélation proposée dans ce travail, ne peuvent prétendre donner des résultats avec une précision meilleure que 20 %. Cet écart résulte de la simplicité théorique de ces méthodes et des hypothèses auxquelles elles font appel. De ce point de vue, la corrélation proposée qui évite le concept de l'homomorphe est d'un emploi plus fiable et plus aisé. Cet écart résulte également de l'incertitude importante qui affecte les grandeurs expérimentales, telles que la chaleur de vaporisation, relatives aux corps purs.

Les méthodes de mesures actuelles, dont la méthode chromatographique, permettent d'obtenir des valeurs entachées d'une erreur que l'on peut estimer en

moyenne à 15 %. Bien que cette erreur soit du même ordre de grandeur que celle qui affecte les données relatives aux corps purs, il s'avère qu'elle reste trop importante et que des études théoriques et expérimentales doivent être poursuivies en chromatographie gaz-liquide.

Tableau (6,1)

COMPARAISON ENTRE LA PRECISION DE LA THEORIE DE WEIMER ET LA CORRELATION PROPOSEE A 25°C

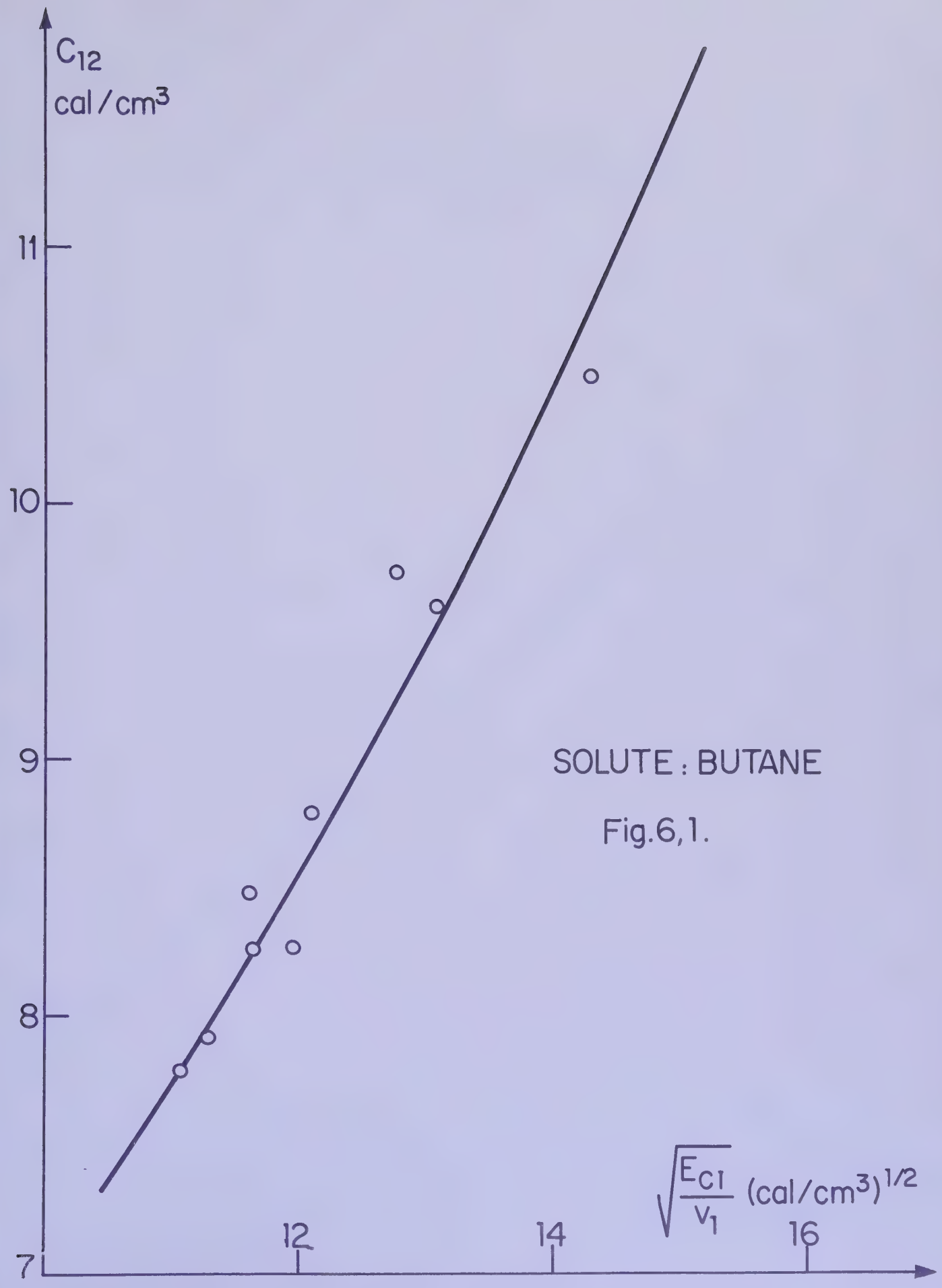
Avec b_{12} = 0,24804 c_{12} = 3,3073 $(Cal/cm^3)^{1/2}$ d_{12} = 13,668 cal/cm^3

Solvant	Précision de la théorie de Weimer %	Précision de la corrélation proposée %
Acétophénone	23	15
Tétrahydrofurane	23	60
Pyridine	10	7
Diéthyl cétone	7	6
Diéthyl carbonate	13	5
Méthyl éthyl cétone	6	7
Cyclopentanone	3	18
2-4 Pentadione	8	4
2-5 Hexadione	46	69
Diéthyl oxalate	25	24
Acétone	18	34
Butyronitrile	2	1
N-Méthylpyrrolidone	14	25
Propionitrile	4	11
Furfural	20	36
Diméthylacétamide	55	57
γ Butyrolactone	33	57
Diméthylformamide	18	20
2-Chloropropionitrile	2	8
Acétonitrile	1	17
Ethylènediamine	40	60
Nitrométhane	43	68
0 °C	18,6	18,7
Erreur moyenne 25 °C	19	27,7
45 °C	15	19,8

Tableau (6,2)

COMPARAISON DE QUELQUES RESULTATS EXPERIMENTAUX

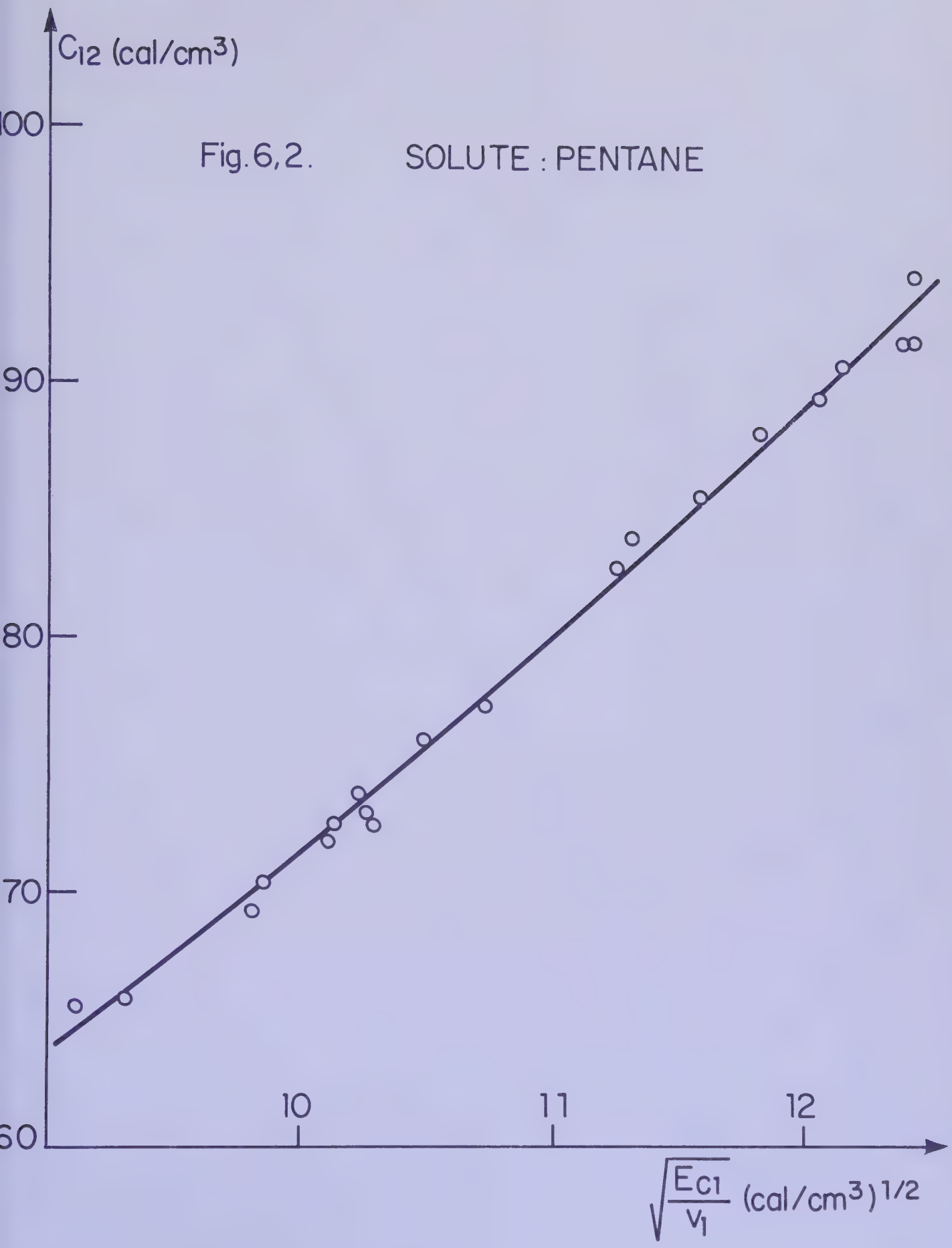
Hydrocarbure	Solvant	Références		γ_{21}^{∞}		Ecart %
Pentane	Acétophénone	(102)	(24)	5,37	6,24	15
Pentane	Carbonate de propylène	(102)	(24)	33,3	33,8	1,5
Hexane	Phénol	(102)	(15)	15,2	17,5	14
Hexane	Nitrobenzène	(102)	(15)	7,81	7	11
Hexane	Nitrobenzène	(102)	(68)	7,81	8,12	4
Hexane	Nitrobenzène	(15)	(68)	7	8,12	15
Hexane	Aniline	(102)	(15)	23,1	27	16
Hexane	Ethylène glycol	(102)	(15)	685	625	9
Hexane	N-Méthylpyrrolidone	(102)	(15)	14,3	12,5	13
Hexane	Diméthylsulfoxyde	(102)	(15)	84,1	75	10
Hexane	Carbonate de propylène	(102)	(15)	46,8	52	10
Cyclohexane	Ethylène glycol	(102)	(76)	315,6	220	35



SOLUTE : BUTANE

Fig.6,1.

Fig.6,2. SOLUTE : PENTANE



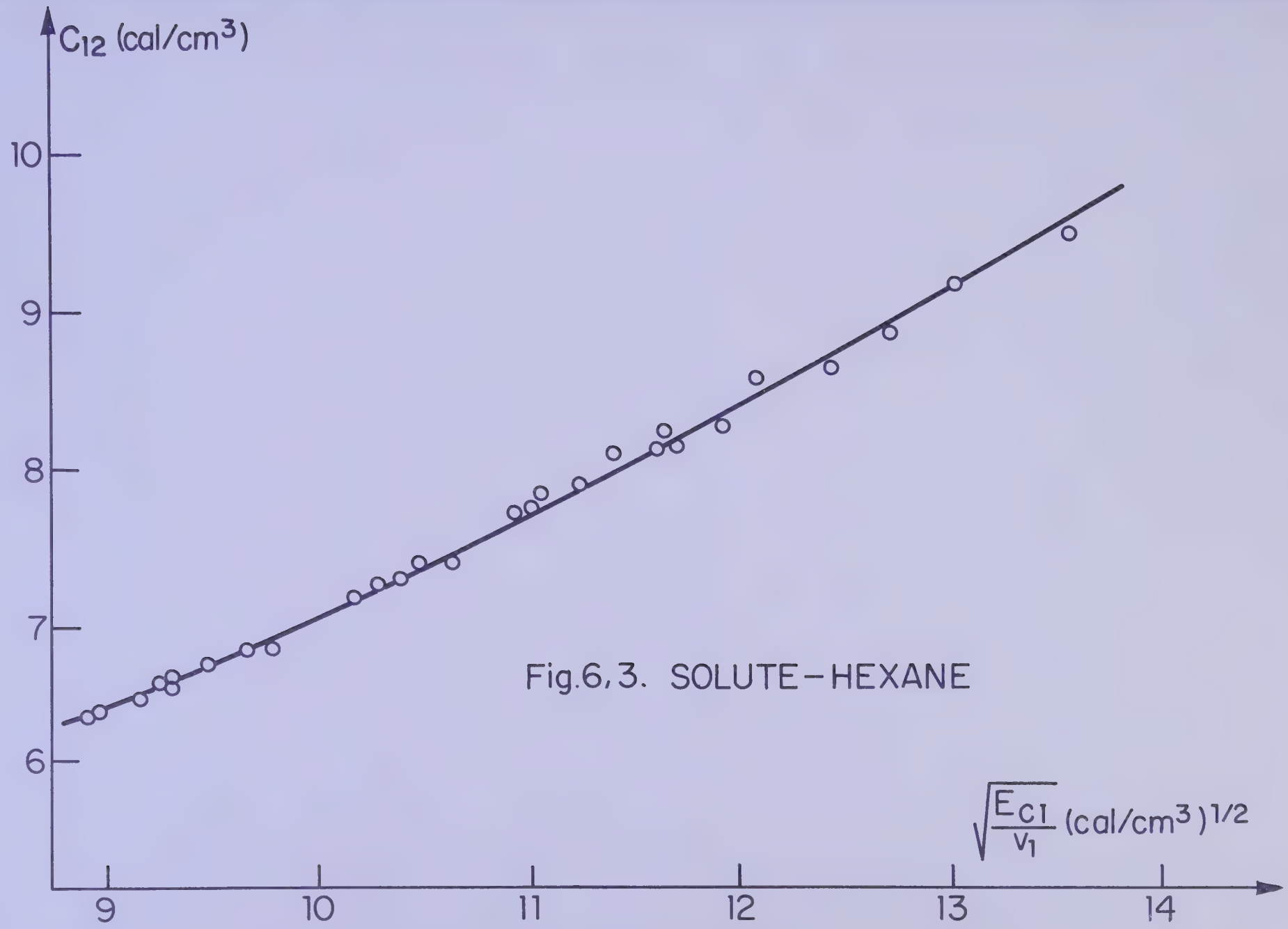


Fig.6,3. SOLUTE – HEXANE

CONCLUSION GENERALE

C O N C L U S I O N

L'étude présentée dans ce mémoire s'est attachée à déterminer la précision que l'on peut attendre de la mesure d'une grandeur thermodynamique par chromatographie gaz-liquide. L'examen détaillé des modèles théoriques de la littérature et des techniques expérimentales couramment mises en oeuvre a permis de dégager les facteurs ou paramètres principaux dont dépend cette précision.

L'influence de la taille de l'échantillon a été étudiée de manière détaillée et a nécessité l'établissement d'un nouveau modèle théorique aux hypothèses moins restrictives que celles auxquelles font appel les modèles antérieurement présentés dans la littérature. Une méthode de calcul des moments de l'impulsion a permis de relier analytiquement le temps de rétention à la hauteur du pic de sortie et aux caractéristiques de l'isotherme d'absorption. Cette méthode prédictive est en accord satisfaisant avec l'expérience. Elle permet donc d'obtenir une valeur précise du temps de rétention à dilution infinie et d'accroître ainsi la précision relative aux grandeurs thermodynamiques mesurées par chromatographie gaz-liquide.

Le problème général de la prédiction de l'impulsion est dans l'ensemble plus complexe que le calcul direct du temps de rétention. Le modèle proposé permet une bonne représentation de l'impulsion dans le cas de la chromatographie linéaire ; en chromatographie non linéaire, les différentes méthodes de prédiction présentées dans ce mémoire conduisent, d'un point de vue qualitatif, à une description satisfaisante de l'impulsion et représentent assez bien sa dissymétrie, mais restent limitées par des difficultés d'ordre mathématique.

Les facteurs importants, autres que la taille de l'échantillon, sont, par ailleurs, la pression, l'homogénéité du remplissage, l'élution lente de la phase stationnaire et l'adsorption du soluté par le support poreux. Ces facteurs n'ont été que sommairement examinés en raison de leur nombre et de la complexité des problèmes qu'ils posent ; dans ces conditions, les erreurs liées directement à chacun d'entre eux n'ont pu être chiffrées. Néanmoins, afin d'évaluer, de manière globale, l'incertitude affectant une mesure chromatographique, les données de coefficients d'activité à dilution infinie de la littérature ont été comparées entre elles et confrontées à des méthodes de prédiction s'appuyant sur des

bases thermodynamiques. Cette confrontation a permis de distinguer les données relatives aux systèmes apolaires, auxquelles on peut attacher une précision moyenne de 3 % et celles relatives aux systèmes polaires, déterminées avec une précision moyenne de 15 % environ. Ce chiffre important souligne la nécessité d'un examen ultérieur précis des facteurs mentionnés ci-dessus et tout particulièrement de l'adsorption par le support.

Il convient de souligner d'autre part que l'étude précédente a permis d'étendre le domaine d'application de la méthode chromatographique.

Une mesure du temps mort, indépendante mais rapide, de manière à ne pas nuire au critère de simplicité de la technique expérimentale chromatographique, a conduit à la mesure d'un nombre important de constantes de HENRY de solutés gazeux dissouts dans des solvants peu volatils.

D'autre part, le modèle théorique, qui relie directement la variation du temps de rétention avec le volume injecté à la forme de l'isotherme d'absorption, conduit également à la mesure de la pente de cette isotherme au voisinage de la dilution infinie du soluté. Ce paramètre, dont la mesure par des méthodes classiques d'équilibre liquide-vapeur est délicate, doit constituer un apport précieux pour l'utilisation de modèles thermodynamiques qui permettent de prédire les fonctions d'excès des systèmes binaires.

Il faut rappeler, enfin, que les études sommaires de l'élution lente de la phase stationnaire, et de l'influence de la pression, laissent présager de l'extension possible de la méthode chromatographique, respectivement, au domaine de phases stationnaires volatiles et à la mesure de grandeurs telles que le volume molaire partiel.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 - American Petroleum Institute, "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", Carnegie press, Pittsburg, (1961).

2 - AMUNDSON, N.R.,
J. Phys. and Coll. Chem., 1153, (1948).

3 - AMUNDSON, N.R.,
J. Phys. and Coll. Chem., 812, (1948).

4 - BOSANQUET, C.H., et MORGAN, G.O.,
in "Vapour Phase Chromatography Proceedings of the First Symposium, London, May, 1956, (D.H. DESTY ed.), p 35, Academic Press, New-York, (1957).

5 - BRONSTED, J.N.,
Kgl. Danske Vid. Selsk. (Mat. Fys. Medd.), 22, 1,(1946).

6 - CONDER, J.R., et PURNELL, J.H.,
Trans. Faraday Soc. 64, 1505, (1968).

7 - CONDER, J.R., et PURNELL, J.H.,
Trans. Faraday Soc., 64, 3100, (1968).

8 - CONDER, J.R., et PURNELL, J.H.,
Trans. Faraday Soc. 65, 824, (1969).

9 - COURANT, R., et HILBERT, D.,
Methods of Mathematical Physics, Interscience, (1962), vol. II, Partial Differential equations.

10 - CRAMER, H.,
Mathematical methods of Statistics, Princeton, Princeton University Press, (1965).

11 - CRUICKSHANK, A.J.B., YOUNG, C.L., WINDSOR, M.L.,
Proc. Roy. Soc., 295, 271, (1966).

12 - CRUICKSHANK, A.J.B., GAINEY, B.W., YOUNG, C.L.,
Trans. Faraday Soc., 64, 349, (1968).

13 - Mc. CULLOUGH, J.P., SCOTT, D.W., PENNINGTON, R.E., HOSSENLOPP, J.A., WADDINGTON, G.,
J. Am. Chem. Soc., 76, 4791, (1954).

14 - CUTLER, A.J.B., MORRISON, J.A.,
Trans. Faraday Soc., 61, 429, (1965).

15 - DEAL, C.H., DERR, E.L.,
Ind. Eng. Chem. Process Design and Development, 3, 394, (1964).

16 - DE VAULT, D.,
J. Amer. Chem. Soc., 65, 532, (1943).

17 - DIAZ PEÑA, M., BENITEZ DE SOTO, M.,
Anales de fisica y quimica, series B, 1163, (1965).

18 - DIN, F.,
"Thermodynamic Functions of Gases", Butterworths, London, (1962).

19 - EVERETT, D.H., MUNN, R.J.,
Trans. Faraday Soc., 60, 1951, (1964).

20 - EVERETT, D.H., et STODDART, C.T.H.,
Trans. Faraday Soc., 57, 747, (1961).

21 - FLORY, P.J.,
J. Chem. Phys., 10, 51, (1942).

22 - FREEGUARD, G.F. et STOCK, R.,
Nature 21, 257, (1961).

23 - FRIEND, J.A., LARKIN, J.A., MAROUDAS, A., Mc GLASHAN, M.L.,
Nature, 198, 683, (1963).

24 - GERSTER, J.A., GORTON, J.A., EKLUND, R.B.,
J. Chem. Eng. Data, 5, 423, (1960).

25 - GIDDINGS, J.C., et EYRING, H.,
J. Phys. Chem., 59, 416, (1955).

26 - GIDDINGS, J.C.,
J. Chem. Phys., 26, 169, (1957).

27 - GIDDINGS, J.C.,
Dynamics of Chromatography, Part I, Marcel Dekker, Inc., New-York, (1965).

28 - GIDDINGS, J.C.,
J. Chem. Phys., 31, 1462, (1959).

29 - Mc GLASHAN, M.L., MORCOM, K.W.,
Trans. Faraday Soc., 57, 581, (1961).

30 - Mc GLASHAN, M.L., MORCOM, K.W.,
Trans. Faraday Soc., 57, 907, (1961).

31 - GLUECKAUF, E.,
Trans. Faraday Soc., 51, 34, (1955).

32 - GOLAY, M.J.E.,
Nature 202, 489, (1964).

33 - GOLD, M.J.,
Anal. Chem., 34, 174, (1962).

34 - GUGGENHEIM, E.A.,
"Mixtures", Oxford University Press, Chap. XI, (1952).

35 - GUIOCHON, G., JACOB, L., et VALENTIN, P.,
J. Chim. Phys., 66, 1097, (1969).

36 - GUIOCHON, G. et JACOB, L.,
Bull. Soc. Chim., 1224, (1970).

37 - GUIOCHON, G. et JACOB, L.,
J. Chim. Phys., 67, 185, (1970).

38 - GUIOCHON, G. et JACOB, L.,
Chromatog. Rev., 14, 77, (1971).

39 - HAARHOFF, P.C., et VAN DER LINDE, H.J.,
Anal. Chem., 37, 1742, (1965).

40 - HAARHOFF, P.C., et VAN DER LINDE, H.J.,
Anal. Chem., 38, 577, (1966).

41 - HARRIS, H.G., PRAUSNITZ, J.M.,
J. of Chrom. Science, 7, 685, (1969).

42 - HELFFERICH, F., et PETERSON, D.L.,
Science, 142, 661,(1963).

43 - HICKS, C.P., YOUNG, C.L.,
Trans. Faraday Soc., 64, 2675, (1968).

44 - HIJMANS, J.,
Mol. Phys., 1, 307, (1958).

45 - HILDEBRAND, J.H., SCOTT, R.L.,
"Solubility of non-electrolytes", New-York, Reinhold, (1950),

46 - HILMI, A.K.,
J. Chromatog., 17, 407, (1965).

47 - HLADIK, J.,
La Transformation de LAPLACE à plusieurs variables, Masson et Cie éd., Paris, (1969).

48 - HOLLEMAN, TH.,
Physica, 31, 49, (1965).

49 - JAHNKE, E., et EMDE, F.,
Tables of Functions, Dover Publications, New-York, (1945).

50 - JAMES, A.T. et MARTIN, A.J.P.,
Analyst, 77, 915, (1952).

51 - JONES, W.N., GIAUQUE, W.F.,
J. Am. Chem. Soc., 69, 983, (1947).

52 - KANG, T.L., HIRTH, L.J., KOBE, K.A. et Mc KETTA, J.J.,
J. Chem. Eng. Data, 6, 220, (1961).

53 - KENTTAMAA, J., LINDBERG, J.J., et NISSEMA, A.,
Suomen Kemistilehti, 33B, 189, (1960).

54 - KOONCE, K.T.,
Ph. D. Thesis, Rice University, Houston, (1963).

55 - LANGE, N.A.,
Handbook of Chemistry, Revised 10th ed., Mc Graw Hill Company, New-York.

56 - LAPIDUS, L., et AMUNDSON, N.R.,
J. Phys. Chem., 56, 984, (1952).

57 - LENOIR, J-Y., et ROJEY, A,
Separ. Sci., 5, 5, 545, (1970).

58 - LENOIR, J-Y., et ROJEY, A.,
Separ. Sci., 7, 1, (1972).

59 - LENOIR, J-Y., RENAULT, P., RENON, H.,
J. Chem. Engng. Data, 16, 340, (1971).

60 - LITTLEWOOD, A.B.,
"Gas Chromatography", Academic Press, New-York, (1970).

61 - LYCKMAN, E.W., ECKERT, C.A., PRAUSNITZ, J.M.,
Chem. Eng. Science, 20, 685, (1965).

62 - MAFFIOLO, G.,
Thèse, Université de Paris, (1971).

63 - MAFFIOLO, G., LENOIR, J-Y., RENON, H.,
Chem. Eng. Science, 25, 1847, (1970).

64 - MAFFIOLO, G., LENOIR, J-Y., VIDAL, J.,
Chimie et Industrie, 104, (9), 1161, (1971).

65 - MASUKAWA, S., et KOBAYASHI, R.,
J. Chromatog., 6, 257, (1968).

66 - MELLADO, G.L., KOBAYASHI, R.,
Pet. Refiner, 39, 125, (1960).

67 - MONFORT, J.P.,
Thèse, Université de Paris, (1969).

68 - NECKEL, A., VOLK, H.,
Monatsh, 95, 822, (1964).

69 - N.G.SAI, HARRIS, H.G., et PRAUSNITZ, J.M.,
J. Chem. Engng. Data, 14, 482, (1969).

70 - NULL, H.R., PALMER, D.A.,
Chem. Eng. Prog., 65, 47, (1969).

71 - O'CONNELL, J.P., PRAUSNITZ, J.M.,
Ind. Eng. Chem., 6, 245, (1967).

72 - PEASE, E.C., et THORBURN, S.,
J. Chromatog., 30, 344, (1967).

73 - PETERSON, M.L. et HIRSCH, J.,
Lipid-Res, 1, 132, (1959).

74 - PETERSON, D.L. et HELFFERICH, F.,
J. Phys. Chem., 69, 1283, (1965).

75 - PETSEV,N., DIMITROV, CHR.,
J. of Chromat., 30, 332, (1967).

76 - PIEROTTI, G.J., DEAL, C.H., DERR, E.L.,
Ind. Eng. Chem., 51, 95, (1959).

77 - PITZER, K.S., CURL, R.F.,
J. Am. Chem. Soc., 79, 2369, (1957).

78 - POLLARD, F.H. et HARDY, G.H.,
in "Vapour Phase Chromatography", (D.H. DESTY ed.), P 115,
Butterworths, London, (1957).

79 - PORTER, P.E., DEAL, C.H. et STROSS, F.H.,
Ind. Eng. Chem., 78, 2999, (1956).

80 - PRABHU, P.S., VAN WINKLE, M.,
J. Chem. Eng. Data, 8, 210, (1963).

81 - PRAUSNITZ, J.M., ECKERT, C.A., ORYE, R.V. et O'CONNELL, J.P.,
"Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid Equilibria"
Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., (1967).

82 - PURNELL, H. et SAWYER, D.T.,
Anal. Chem., 36, 568, (1964).

83 - REAMER, H.H., SAGE, B.H. et LACEY, W.N.,
Ind. Engng. Chem., 42, 140, (1950).

84 - RENAULT, P.,
Institut Français du Pétrole, Résultats non publiés.

85 - RHEE, H., BODIN, B.F., et AMUNDSON, N.R.,
Chem. Engng. Science, 26, 1571, (1971).

86 - RHEE, H., AMUNDSON, N.R.,
Chem. Engng. Science, 27, 199, (1972).

87 - ROSSINI, F.D.,
"Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds", Published by Carnegie Press, (1953).

88 - ROWLINSON, J.S.,
"Liquid and Liquid mixtures ", 2nd edition, Butterworth and Co (Publishers), LTD London, (1969).

89 - SCHAY, G.,
"Theoretische Grundlagen der Gaschromatographie". Veb Deutsche Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1961).

90 - SCOTT, R.P.W.,
Anal. Chem., 35, 481, (1963).

91 - SCOTT, R.P.W.,
Anal. Chem., 36, 1455, (1964).

92 - SNYDER, P.S. et THOMAS, J.F.,
J. Chem. Engng. Data, 8, 336, (1963).

93 - STALKUP, F.I., et KOBAYASHI, R.,
Amer. Inst. Chem. Engng. J., 9, 121, (1963).

94 - STALKUP, F.I., et DEANS, H.A.,
Amer. Inst. Chem. Eng. J., 9, 106, (1963).

95 - STOECKLI, H.F., FERNANDEZ-GARCIA, J.G. et BOISSONNAS, C.G.,
Trans. Faraday Soc., 62, 3044, (1966).

96 - TONDEUR, D.,
J. Chim. Phys., 67, 313, (1970).

97 - TONDEUR, D.,
Thèse, Université de Nancy, (1969).

98 - VAN DEEMTER, J.J., ZUIDERWEG, F.J., et KLINKENBERG, A.,
Chem. Eng. Science, 5, 271, (1956).

99 - VAN DER WAALS, J.H.,
Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 70, 101, (1951).

100 - VAN DER WAALS, J.H.,
Trans. Faraday Soc., 52, 916, (1950).

101 - VAN HUFF, N.G., HOUGTON, G. et COULL, J.,
J. Chem. Engng. Data, 8, 336, (1963).

102 - VERNIER, P.,
Thèse, Université de Paris, (1967).

103 - WADSO, I.,
Acta Chem. Scand., 20, 536, (1966).

104 - WADSO, I.,
Acta Chem. Scand., 20, 544, (1966).

105 - WADSO, I.,
Acta Chem. Scand., 23, 2061, (1969).

106 - WEIMER, R.F.,
Hyd. Proc., 44, 237, (1965).

107 - WEISS, J.,
Proc. Roy. Soc., 297, (1943).

108 - WILLIAMSON, A.G.,
Ann. Rev. Physic. Chem., 7, 43, (1956).

109 - YOUNG, C.L.,
Trans. Faraday Soc., 64, 1537, (1968).

ANNEXES

ANNEXE A

EQUATIONS GENERALES DE CHROMATOGRAPHIE GAZ-LIQUIDE

Les équations générales présentées au chapitre I reposent sur les hypothèses suivantes :

- La pression est constante le long de la colonne et égale à $\overline{P}$.
- Le volume molaire de la phase gazeuse v_{mel} est égal au volume v_g du gaz porteur et au volume molaire v du soluté.

On admet en fait que la phase gazeuse obéit à une équation d'état de la forme :

$$\overline{P}v = \overline{P}v_g = \overline{P}v_{mel} = Z_g\ RT \qquad [A,1]$$

La seconde hypothèse est vérifiée dans le cas de la dilution infinie ; la première ne correspond pas à la réalité, puisqu'il existe effectivement une perte de charge dans la colonne.

Des équations très générales peuvent être écrites lorsqu'on ne fait aucune hypothèse sur les volumes et la pression et lorsqu'on considère un grand nombre de constituants.

On suppose donc que la phase gazeuse est composée de m constituants, la phase stationnaire non volatile étant le constituant (m + 1).

La phase gazeuse est caractérisée par son volume molaire v_{mel}, la pression P et la vitesse d'élution u.

Soit :

Y_i : la fraction molaire du constituant i en phase vapeur
X_i : la fraction molaire du constituant i en phase liquide
v_i : le volume molaire gazeux du constituant i

Les équations représentant le processus chromatographique sont alors les suivantes :

- Equations de bilan portant sur la phase gazeuse :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\partial}{\partial z}\left(u\, Y_i \frac{\varepsilon H}{v_{mel}}\right) + \frac{\partial}{\partial t}\left(Y_i \frac{\varepsilon H}{v_{mel}}\right) + Tr_i = 0 \qquad i = 1,\ldots,m \\ &\sum_{i=1}^{m} Y_i = 1 \end{aligned}\right\} \qquad [A,2]$$

Tr_i représente le nombre de moles transféré de constituant i.

- Equations de bilan portant sur la phase liquide :

$$\left.\begin{aligned} &\frac{\varepsilon(1-H)}{v_s}\frac{\partial}{\partial t}(X_i) - Tr_i = 0 \qquad i = 1,\ldots m \\ &\sum_{i=1}^{m+1} X_i = 1 \end{aligned}\right\} \qquad [A,3]$$

- Equation de NAVIER-STOCKES régissant le comportement de la pression totale P :

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{v_{mel}}{M_{mel}}\frac{\partial P}{\partial z} = 0 \qquad [A,4]$$

M_{mel} est la masse molaire de la phase gazeuse.

Une équation d'état du mélange permettant de calculer les volumes v_i et par suite le volume v_{mel}, à partir des pressions $(Y_i P)$ et de la température T.

L'ensemble de ces équations, faisant intervenir la non idéalité de la phase gazeuse, pourrait être également modifié (et complété par une équation d'état de la phase liquide), si l'on supposait que le passage des impulsions modifie l'état de la phase stationnaire (H variable et v_m différent de v_s).

Il est évident que la solution rigoureuse du système d'équations précédentes est très difficile à obtenir dans le cas général. L'annexe E présente un exemple d'application de ce modèle général et prend en compte en particulier la variation de la pression le long de la colonne.

A N N E X E B

ETUDE EXPERIMENTALE DE LA VARIATION DE LA HAUTEUR DU PIC LE LONG DE LA COLONNE

Les calculs effectués au chapitre III nécessitent une hypothèse sur la forme de l'impulsion. On a choisi de représenter l'impulsion Y'(z,t) par une distribution gaussienne, se rapprochant de la distribution exacte correspondant à la chromatographie linéaire.

Pour une distribution gaussienne, la hauteur maximale h_m du pic est donnée par l'expression :

$$h_m = \frac{[Y']_o}{\sqrt{2\pi}\sigma} \text{ avec } \sigma^2 = \chi^2 z \qquad [B,1]$$

Afin de voir dans quelle mesure cette hypothèse est justifiée, la loi de variation de h_m a été étudiée expérimentalement en plaçant des détecteurs en série sur une colonne imprégnée d'heptadécane et en injectant une quantité faible (10 μl) de propylène. Les résultats sont représentés sur la figure (B,1). Les points notés O sont attachés aux valeurs expérimentales de h_m et la courbe continue représente les valeurs données par la loi en $\frac{1}{\sqrt{z}}$.

On constate un bon accord entre points expérimentaux et points calculés, sauf en début de colonne, où l'impulsion est particulièrement dissymétrique ($z < 0.25$ m).

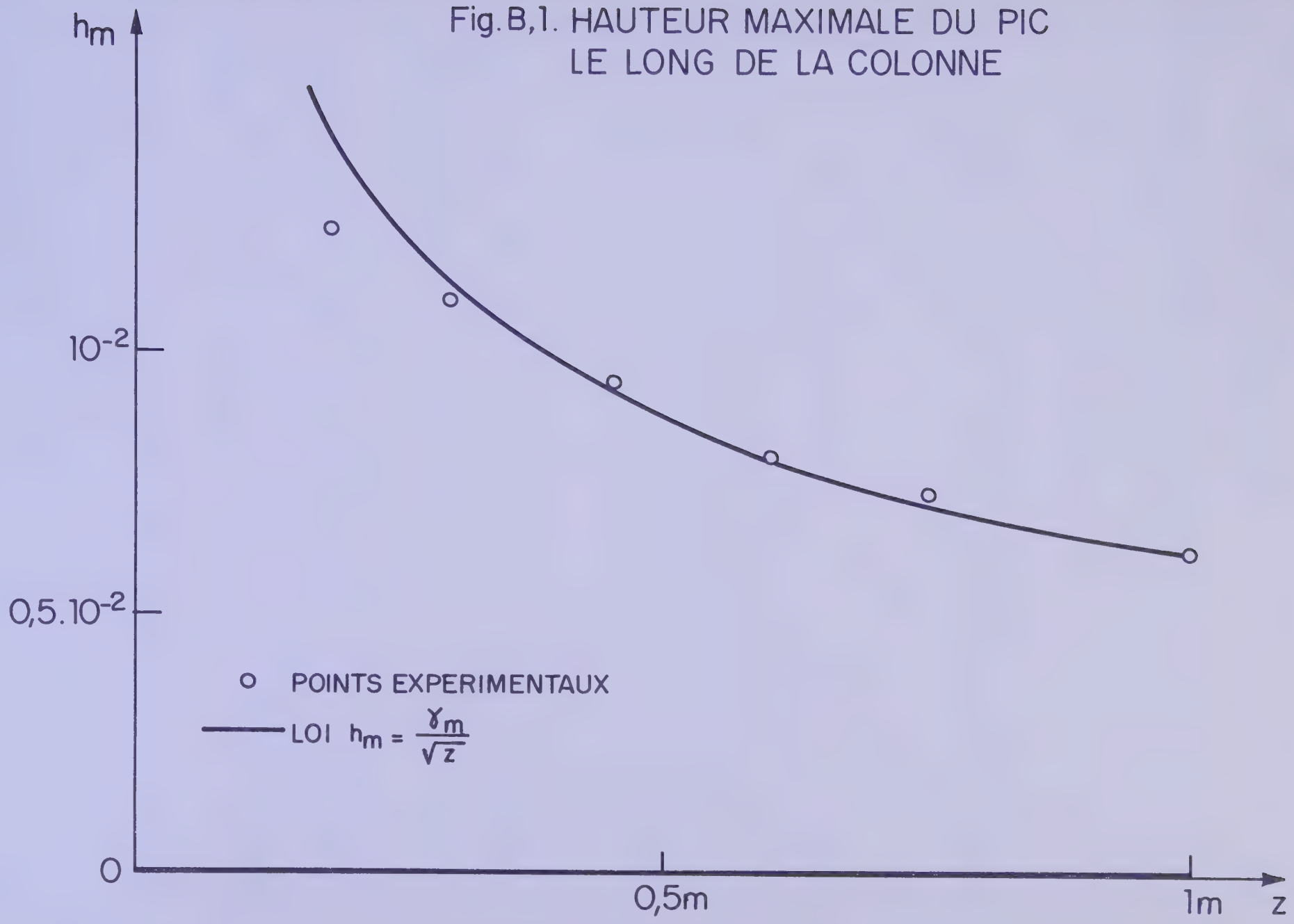


Fig.B,1. HAUTEUR MAXIMALE DU PIC
LE LONG DE LA COLONNE
h_m
10^{-2}
$0{,}5.10^{-2}$
0
0,5m
1m
z
POINTS EXPERIMENTAUX
LOI $h_m = \frac{\gamma_m}{\sqrt{z}}$

A N N E X E C

CALCUL NUMERIQUE DU TEMPS DE RETENTION EN CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE

Il a été montré au chapitre III que le temps de rétention est directement relié, dans le cas d'une isotherme linéaire, au moment d'ordre zéro $[Y]_o$ de la fraction molaire Y (équation (3,14)).

$[Y]_o$ s'écrit :

$$[Y]_o(z) = \int_o^\infty \frac{Y'(z,t)}{1 + Y'(z,t)}\, dt \qquad [C,1]$$

Ce calcul nécessite la connaissance de l'impulsion Y'(z,t) ou du moins d'une forme approchée. Il peut être conduit analytiquement pour un créneau, un triangle ou une distribution gaussienne. On peut également l'obtenir par calcul numérique sur ordinateur en adoptant, dans ce cas, une solution plus exacte pour Y'(z,t), en particulier la solution rigoureuse de l'équation linéaire donnée par l'équation (4,21).

La quantité $[Y]_o(z)$ est nulle pour z = 0 et tend vers $[Y']_o = \frac{I}{Q}$ pour les valeurs importantes de z. La figure (C,1) représente la variation du rapport de $[Y]_o(z)$ à (I/Q) en fonction de la distance réduite $\zeta = \frac{z}{L}$. Le soluté est le propyne et le solvant l'heptadécane. Les volumes injectés sont 89, 179, 269, 365 μl.

Le calcul du temps de rétention pour une isotherme linéaire a été effectué numériquement avec l'approximation précédente pour l'impulsion. Ce calcul étant assez long sur ordinateur, seuls les résultats concernant de grandes déviations ont été obtenus. Le tableau (C,1), qui regroupe ces valeurs, montre que l'accord avec l'expérience est satisfaisant.

Tableau (C,1)

Soluté	δ exp $-\frac{t_m}{t_{R\infty}}\frac{\tau s}{\sqrt{2}}$	δ numérique $-\frac{t_m}{t_{R\infty}}\frac{\tau s}{\sqrt{2}}$
Propyne.....	- 18,7	- 17,9
Propyne.....	- 14,5	- 14,2
Propyne.....	- 9,35	- 10,8
Propyne.....	- 5,03	- 6,6
Butadiène.....	- 13,6	- 13,5
Butadiène.....	- 11,05	- 11,2
Butadiène.....	- 9,83	- 9,9

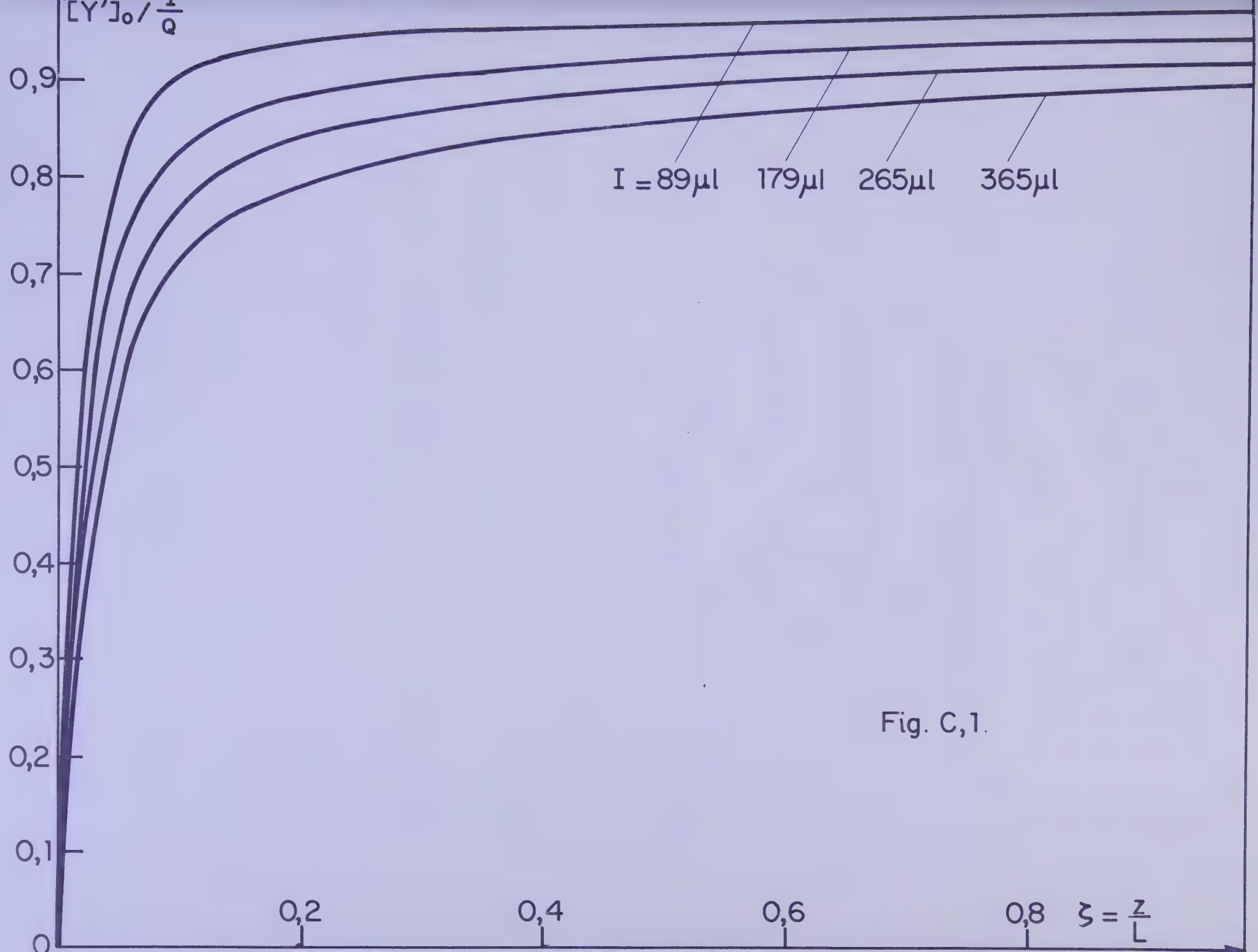

$[Y']_o / \frac{I}{Q}$
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
I = 89µl
179µl
265µl
365µl
0,2
0,4
0,6
0,8
$\zeta = \frac{z}{L}$

Fig. C,1.

ANNEXE D

PREDICTION DE LA PENTE A L'ORIGINE DE L'ISOTHERME

La prédiction de la pente à l'origine de l'isotherme (à dilution infinie de soluté) peut être envisagée à partir des équations présentées au chapitre III.

Lorsque les concentrations sont très faibles, la constante d'équilibre est donnée par l'expression suivante :

$$\frac{m_\infty}{m} = \frac{\gamma_\infty}{\gamma} \simeq 1 + \alpha_2 Y \qquad Y \longrightarrow o \qquad [D,1]$$

La déviation relative est alors :

$$\begin{cases} \delta = \delta_1^{-1} + \alpha_2 \delta_2 \dfrac{t_{R\infty} - tm}{t_{R\infty}} \\ \tau \longrightarrow o \end{cases} \qquad [D,2]$$

D'où :

$$\alpha_2 = \lim_{\tau \to o} \frac{\delta - \delta_1 + 1}{\delta_2} \cdot \frac{t_{R\infty}}{t_{R\infty} - tm} \qquad [D,3]$$

$$\alpha_2 = \frac{\delta' + \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \cdot \frac{t_{R\infty}}{t_{R\infty} - tm} \qquad [D,4]$$

δ' est la dérivée par rapport à τ de la déviation δ .

La relation [D,1] conduit simplement à l'expression de $\left(\frac{d\gamma}{dy}\right)_{y=o}$

$$\left(\frac{d\delta}{dy}\right)_{y=o} = -\alpha_2 \gamma_\infty \qquad [D,5]$$

D'un point de vue thermodynamique, il est généralement plus intéressant de

connaître la pente

$$\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x=o}$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x=o} = \frac{\gamma_\infty f_2^\circ (P=\bar{P},T)}{\bar{P}} \left(\frac{d\gamma}{dy}\right)_{y=o} \qquad [D,6]$$

$$\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x=o} = \frac{f_2^\circ (P=\bar{P},T)}{\bar{p}} \gamma_\infty 2 \frac{\delta' + \sqrt{2}}{\sqrt{2}} \frac{t_{R\infty}}{t_{R\infty} - tm} \qquad [D,7]$$

Cette expression permet de calculer la pente de la courbe $\gamma = \gamma(x)$. En effet, la fugacité de référence a été déterminée (chapitre II) ; $\bar{P}$, γ_∞, $t_{R\infty}$, tm sont données par l'expérience δ' peut être obtenue expérimentalement par mesure de la pente à l'origine de la courbe $\delta = \delta(\mathcal{Z})$.

Il semble donc que la méthode chromatographique permette l'obtention non seulement du coefficient d'activité à dilution infinie, mais également de sa dérivée $\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x=o}$ à l'origine. Cette donnée peut s'avérer extrêmement importante dans l'élaboration d'un modèle thermodynamique.

La méthode précédente pourrait donc être développée, d'un point de vue expérimental, de manière à obtenir un paramètre thermodynamique supplémentaire, utile à la prédiction complète des équilibres liquide-vapeur.

A N N E X E E

INFLUENCE DE LA PRESSION EN CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE

Les équations présentées en annexe A permettent de tenir compte du gradient de pression et de la variation du volume molaire de la phase gazeuse le long de la colonne. Ces équations, de résolution très complexe, peuvent être simplifiées sans qu'il soit pour autant nécessaire de faire toutes les hypothèses adoptées dans le modèle présenté dans ce travail.

1°/ CAS DE LA DILUTION INFINIE ; FACTEUR DE JAMES-MARTIN.

A dilution infinie du soluté, le volume molaire de la phase gazeuse est égal au volume molaire du gaz porteur :

$$v_{mel} = v_g \qquad [E,1]$$

Il est possible de tenir compte de l'effet de perte de charge en supposant que la phase porteuse suit l'équation d'état suivante :

$$Pv_{mel} = Z_g RT \qquad [E,2]$$

Z_g, facteur de compressibilité du gaz porteur, est supposé constant.

Pour obtenir la variation de pression en fonction de la distance, il faut théoriquement utiliser l'équation [A,4]. En fait, on suppose généralement que la loi empirique de DARCY est vérifiée :

$$u = -\frac{K_D}{\eta}\frac{dP}{dz} \qquad [E,3]$$

K_D est une constante et η la viscosité de la phase gazeuse. On écrit par ailleurs, l'expression du débit volumétrique, en tenant compte de la relation [E,2], sous la forme :

$$Q = S\varepsilon_H u = \frac{\text{constante}}{P} \qquad [E,4]$$

Par intégration à partir des deux précédentes expressions, on obtient l'expression classique de la variation de pression :

$$P = \sqrt{P_e^2 + (P_s^2 - P_e^2)\,\frac{z}{L}} \qquad [E,5]$$

Si l'on suppose que le coefficient d'activité à dilution infinie et la fugacité de référence ne dépendent pas de la pression, le coefficient d'équilibre m est inversement proportionnel à la pression :

$$m_\infty = \frac{f^\circ_{2L}\,(P,T)\,\gamma^\infty_{21}\,(P,T)}{P \cdot \varphi_{2V}} \qquad [E,6]$$

L'expression du moment d'ordre 1 de Y est alors :

$$q_o \frac{d\,[Y]_1}{dz} = \frac{1}{P_s}\left\{\frac{\varepsilon H}{v_{gs}} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s \cdot m_{\infty s}}\right\} \sqrt{P_e^2 + (P_s^2 - P_e^2)\,\frac{z}{L}}\;[Y]_o \qquad [E,7]$$

Les quantités v_{gs} et $m_{\infty s}$ sont le volume molaire du gaz porteur et le coefficient d'équilibre du soluté pris dans les conditions P_s de pression et T de température à la sortie de la colonne.

L'intégration permet de retrouver l'expression du temps de rétention et de justifier l'introduction du facteur j de JAMES-MARTIN dans les expressions [2,36] et [2,38] :

$$t_{R\infty} = \left[\frac{\varepsilon H}{v_{gs}} + \frac{\varepsilon(1-H)}{v_s\, m_{\infty s}}\right] \frac{L}{q_o} \cdot \frac{1}{j} \qquad [E,8]$$

Compte tenu des hypothèses faites précédemment, tout se passe donc comme si l'on avait dans la colonne des quantités moyennes constantes définies par les relations :

$$\left.\begin{aligned} \overline{P} &= \frac{P_s}{j} \\ m &= j \cdot m_{\infty s} \\ v_g &= j \cdot v_{gs} \end{aligned}\right\} \qquad [E,9]$$

avec

$$j = \frac{3}{2}\,\frac{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^2 - 1}{\left(\frac{P_e}{P_s}\right)^3 - 1} \qquad [E,10]$$

Il faut souligner que, dans le cas de la dilution infinie, certains auteurs ont proposé un modèle plus complet (19), (20). Ces auteurs tiennent compte de la non idéalité en phase vapeur, à la fois dans l'expression du volume molaire v_g et dans l'expression du coefficient d'équilibre m_∞. La fugacité de référence et le coefficient d'activité à dilution dépendent donc cette fois de la pression. L'équation d'état de la phase vapeur qui est retenue est l'équation du viriel tronquée après le deuxième terme. Les nombreux résultats analytiques et expérimentaux obtenus par utilisation de cette méthode ont permis le développement de la chromatographie sous pression et la mesure de seconds coefficients du viriel.

2° / CHROMATOGRAPHIE NON LINEAIRE.

Il semble possible d'étendre la méthode classique présentée ci-dessus au cas de la chromatographie non linéaire traitée au chapitre III.

On suppose l'égalité des volumes molaires v_{mel} et v_g, égalité qui dans le cas de la dilution finie n'est plus rigoureusement exacte. Par ailleurs, on adopte pour la pression, la variation donnée par l'équation [E,5], obtenue à partir de la loi de DARCY. On suppose également que la phase gazeuse obéit à l'équation d'état [E,2], que la fugacité de référence et le coefficient d'activité ne dépendent pas de la pression. Comme précédemment, le volume molaire v_g et le coefficient d'équilibre m sont donc inversement proportionnels à P.

a) Isotherme linéaire.

Dans le cas d'une isotherme linéaire, m, égal à m_∞, est indépendant des fractions molaires. L'équation donnant le premier moment est alors :

$$\frac{d\left[qY\right]_1}{dz} = \left(\frac{\varepsilon H}{v_{gs}} + \frac{\varepsilon (1-H)}{v_s}\frac{1}{m_{\infty s}}\right)\frac{\left[Y\right]_o}{q}\sqrt{P_e^2 + (P_s^2 - P_e^2)\frac{z}{L}} \qquad [E,11]$$

Il est nécessaire de calculer une intégrale de la forme :

$$\int_0^L dz \sqrt{P_e^2 + (P_s^2 - P_e^2)\frac{z}{L}} \int_0^\infty \frac{Y'(z,t)}{1 + Y'(z,t)}\, dt \qquad [E,12]$$

Ce calcul a été effectué en supposant que l'impulsion était assimilée à un créneau (chapitre III, section II, 2°/, a, α). La déviation relative du temps de rétention δ s'écrit alors, en fonction du rapport, ξ de la pression de sortie à la pression d'entrée :

$$\delta = \frac{t_m}{t_{R\infty}} \frac{[Y']_o}{\sqrt{4\pi\sigma_s}} + j.\left\{ -\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}\left(1 + \frac{\text{Arc cos } \xi}{\xi\sqrt{1-\xi^2}}\right)\right.$$

$$+ 2\left(\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}\right)\cdot\left[\frac{1-\xi}{\xi} - \frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}\,\frac{\sqrt{1-\xi^2}}{\xi}\,\text{Arc cos } \xi\right.$$

$$-\sqrt{1-(1-\xi^2)\left(\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}\right)^2}\cdot\left[\text{Arg ch}\,\frac{1+(1-\xi^2)\cdot\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}}{\sqrt{1-\xi^2}\cdot\left(1+\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}\right)}\right.$$

$$\left.\left.\left. - \text{Arg ch}\,\frac{1}{\sqrt{1-\xi^2}\cdot\frac{[Y']_o}{2\sqrt{3}\,\sigma_s}}\right]\right]\right\} \qquad [E,13]$$

Sur la figure [E,1], la quantité $\left(\delta - \frac{t_m}{t_{R\infty}}\frac{Y'_o}{\sqrt{4\pi\sigma_s}}\right)$ a été représentée en fonction du paramètre τ_s défini précédemment pour diverses valeurs du rapport de la pression de sortie à la pression d'entrée. Cette figure met en évidence le fait que les diverses courbes calculées à partir de l'expression [E,13] s'écartent assez peu, même pour des pertes de charge importantes, de la courbe obtenue au chapitre III (correspondant au cas où ξ est égal à l'unité). Elle permet donc de conclure que la perte de charge n'est pas le facteur prépondérant dans l'étude de l'influence de la taille de l'échantillon sur le temps de rétention.

b) Isotherme non linéaire.

Si l'on fait les mêmes hypothèses que dans la section a) qui précède, on peut écrire le coefficient m sous la forme :

$$\frac{1}{m} = \frac{P}{P_s}\left(\frac{1}{m_\infty}\sum_{k=1}^{\infty}\alpha_{k+1}\,Y^k\right) \qquad [E,14]$$

Le terme entre parenthèses représente le développement de $(\frac{1}{m})$ pris dans les conditions de pression P_s et de température T.

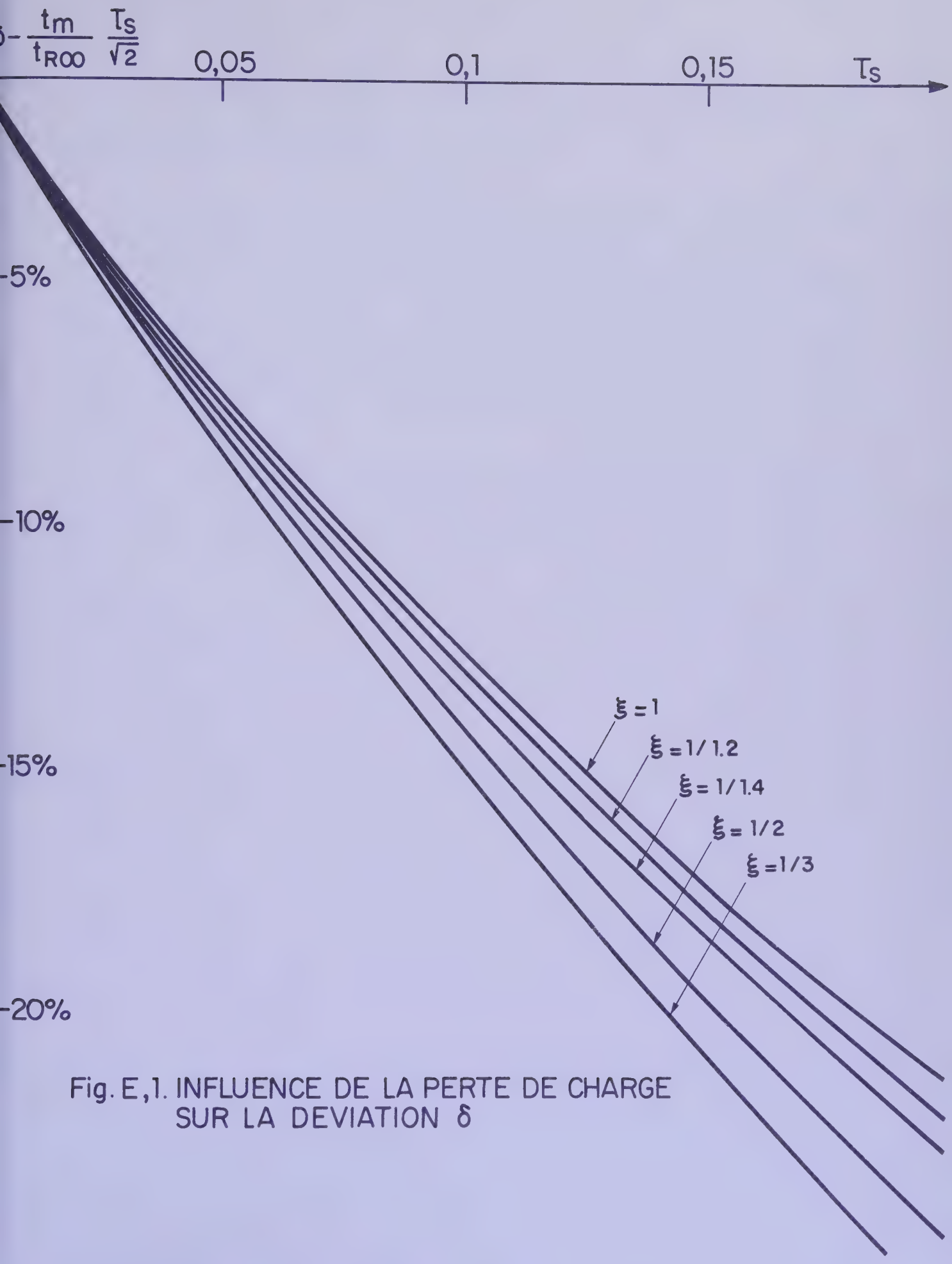


Fig. E,1. INFLUENCE DE LA PERTE DE CHARGE SUR LA DEVIATION δ

Le calcul du temps de rétention est alors théoriquement possible mais les intégrations deviennent extrêmement complexes et d'un intérêt limité.

3°/ EXTENSIONS DU MODELE PROPOSE.

Une extension du modèle serait de reprendre les calculs effectués ou suggérés précédemment en tenant compte de la variation du coefficient d'activité et de la fugacité de référence avec la pression. Cette extension reviendrait à étendre le modèle d'EVERETT au cas de la dilution finie. L'équation du viriel, qui, d'un point de vue thermodynamique est souhaitable, ne serait pas nécessairement la plus aisée à utiliser. Un développement des coefficients α_k en fonction de la pression devrait permettre des intégrations plus simples.

Ce modèle, alors très complet, présenterait l'avantage de conduire non seulement aux coefficients d'activité à dilution infinie, mais également aux volumes molaires partiels et à la pente $\left(\frac{d\gamma}{dx}\right)_{x=0^\circ}$

A N N E X E F

CALCUL DE L'IMPULSION EN CHROMATOGRAPHIE LINEAIRE

En chromatographie linéaire, l'équation portant sur le soluté en phase vapeur s'écrit :

$$\frac{\partial^2 Y'}{\partial z \, \partial t_s} + \frac{k_a}{uo} \frac{\partial Y'}{\partial z} + k_d \frac{\partial Y'}{\partial t_s} = o \qquad [F,1]$$

Lorsque l'on suppose que l'impulsion d'entrée est assimilable à une distribution de DIRAC, la solution $\Lambda_1 (z, t_s)$ est donnée par l'équation [4,21] , proposée par GIDDINGS.

Dans le cas général, il est en fait plus correct de considérer que l'impulsion obéit aux conditions initiales suivantes :

$$\left.\begin{array}{ll} A \; t_s = o & Y'(z, t_s) = o \\ A \; z = o & Y'(z, t_s) = Y'_e (t_s) \end{array}\right\} \qquad [F,2]$$

A l'aide des équations [F,1] et [F,2] , il est possible d'obtenir la transformée de LAPLACE $\bar{Y}'$, donnée par la relation suivante :

$$\bar{Y}' = \bar{Y}'_e \exp\left(-\frac{P}{P+k_d} \frac{k_a}{uo} z\right) \qquad [F,3]$$

L'impulsion $Y' (z, t_s)$ peut donc être exprimée sous forme d'une intégrale de convolution :

$$Y' (z, t) = \int_o^{t_s} Y'_e (t_s - t'_s) \Lambda_1 (z, t'_s) \, dt'_s \qquad [F,4]$$

Cette expression, tout comme celles proposées par LAPIDUS et AMUNDSON dans le cas plus général où l'on tient compte de la diffusion axiale, nécessite un calcul numérique sur ordinateur long et laborieux. Il a donc semblé utile, dans un cas simple représentatif des conditions d'entrée expérimentales, de calculer l'impulsion sous forme d'une somme discrète de termes.

Lorsqu'on assimile l'impulsion d'entrée à un créneau d'écart type σ_e et de "largeur" $(2\sqrt{3}\ \sigma_e)$, la transformée $\bar{Y}_e$ s'écrit :

$$\bar{Y}_e = \frac{1}{P}\left[1 - \exp\left(-2\sqrt{3}\ \sigma_e P\right)\right] \frac{I}{2\sqrt{3}\ \sigma_e Q} \qquad [F,4]$$

Il est nécessaire alors d'inverser la fonction G (z, P) définie ainsi :

$$G(z, P) = \frac{1}{P} \exp\left(-\frac{Pk_a}{P+k_d}\ \frac{z}{uo}\right) \qquad [F,5]$$

$$G(z, P) = \exp - \frac{k_a}{uo} z \sum_{n=o}^{\infty} \frac{k_d^{\,n}}{(P+k_d)^{n+1}} \exp\left(\frac{k_d\ k_a}{P+k_d}\ \frac{z}{uo}\right) \qquad [F,6]$$

La fonction g (z, t_s), dont G (z, P) est l'image, s'écrit :

$$g\ (z, t_s) = \exp\left(-k_a\ t_m - k_d\ t_s\right) \sum_{n=o}^{\infty} \frac{k_d\ t_s}{k_a\ t_m}^{\frac{n}{2}} I_n\left(\sqrt{4\ k_a\ k_d\ t_m\ t_s}\right) \qquad [F,7]$$

L'impulsion est, dans ce cas, donnée par l'expression suivante :

$$Y'\ (z, t_s) = \left[g\ (z, t_s) - g\ (z, t_s - 2\sqrt{3}\ \sigma_e)\right] \frac{I}{2\sqrt{3}\ \sigma_e Q} \qquad [F,8]$$

Les expressions (F,7) et (F,8) sont utilisées au chapitre IV, de manière à mettre en évidence l'influence de temps d'injection.

A N N E X E G

EVAPORATION LENTE DE LA PHASE STATIONNAIRE

Il a été souligné dans ce travail qu'une des principales causes d'erreur dans la mesure des grandeurs thermodynamiques par chromatographie était l'élution lente de la phase stationnaire au cours du temps. Il n'entre pas dans le but de cette étude de proposer une théorie complète de l'évaporation et de ses conséquences sur l'élution d'un soluté léger ; cependant une théorie très simple permet de rendre compte de manière approchée, de cette évaporation.

Si l'on suppose qu'il y a dans la colonne en tout point, équilibre thermodynamique entre la phase stationnaire vapeur et liquide, la fraction molaire vapeur y_s de cette phase stationnaire est égale au rapport de la tension de vapeur πs prise à la température de l'expérience à la pression de sortie P_s :

$$y_s = \frac{\pi s}{P_s} \qquad [G,1]$$

Le nombre de moles gazeuses ayant traversé la section de sortie, pendant le temps d'expérience t_e, est donné en fonction du débit de sortie Q_s et du volume molaire de la phase gazeuse (que l'on peut prendre égal à celui du gaz porteur v_g) de la manière suivante :

$$\frac{Qs.\ te}{v_g}$$

La perte de masse Δm_s en phase stationnaire est donc donnée par la formule suivante, où M_s est la masse molaire de cette phase stationnaire :

$$\Delta m_s = \frac{\pi s}{P_s} \cdot \frac{Qs.te}{v_g} \cdot M_s \qquad [G,2]$$

Cette relation est valable tant qu'il n'y a assèchement complet en aucun point de la colonne. En raison du gradient de pression, l'assèchement se fait essentiellement en sortie de colonne.

La validité de l'équation [G,2] peut être déterminée par comparaison des résultats qu'elle fournit, aux résultats expérimentaux donnés par PETSEV et DIMITROV (75). Ces auteurs ont effectué de nombreuses mesures concernant l'évaporation du di-n-propylphtalate, sous courant d'azote. Malheureusement, la tension de vapeur de ce solvant n'est donnée dans la littérature (55) qu'à une seule température (130 °C). Dans ces conditions, les valeurs des paramètres sont les suivantes :

π_s = 1 mm

P_s = 760 mm

$(Qs.te) = 3600\ cm^3$

v_g = volume molaire de l'azote à 130 °C = $30300\ cm^3$

M_s = 250,30 g

Les valeurs obtenues pour Δm_s sont alors :

Δm_s (exp) = 0,038 g (référence (75))

Δm_s (cal) = 0,0365 g (équation [G,2])

Le bon accord obtenu semble prouver qu'il est correct d'évaluer la perte de phase stationnaire à l'aide de l'équation [G,2] .

Il est possible, en particulier, de calculer cette perte dans les conditions expérimentales (les plus défavorables) adoptées dans ce travail, au chapitre II.

Masse initiale de phase dans la colonne = 3 g

π_s = 1 mm (tous les solvants utilisés ont une tension de vapeur inférieure à cette valeur)

P_s = 760 mm

$Q_s = 2000\ cm^3/h$

t_e = 4 h

v_g = volume molaire de l'hélium à 25 °C = $25020\ cm^3$

m_s = 250 g

$\Delta m_s = 0,105$ g

perte de masse relative = 3,5 %

Ce calcul très simple, et approximatif, souligne le fait que les valeurs proposées au chapitre II, sont certainement entachées d'une erreur importante dûe à l'évaporation de la phase stationnaire.

Il convient donc, de tenir compte dans la détermination de paramètres thermodynamiques par chromatographie gaz-liquide d'une correction telle que celle donnée par l'équation [G,2] . Il faudrait également que l'influence de l'évaporation du solvant sur l'élution d'un soluté léger, en particulier sur le temps de rétention, fût examinée de manière théorique et expérimentale.

Vu et Approuvé

PARIS, le . 19 . JUIN. . 1973

Le Président

de l'Université de PARIS VI